普通高等教育大学物理规划教材

近代物理实验及其数据分析方法

郑勇林　杨　阔　葛泽玲　编著

電子工業出版社
Publishing House of Electronics Industry
北京 · BEIJING

内 容 简 介

本书是一部理论和实验密切结合的近代物理实验理论及实验数据分析方法的专业书，包含近代物理实验及相关领域最新的研究成果。全书分为三部分：第一部分从原子、分子层面介绍了物质性质的理论；第二部分包含 13 个近代物理、薄膜材料制备和检测方面的实验，并对每一个实验的原理、特性和设计方法、数据处理进行了讨论；第三部分为拓展阅读，介绍了相关的经典物理实验方法以及近代物理理论在科学和技术上较新的应用及理论成果。

本书兼顾不同层次的读者群，可作为大专院校材料、工业制造、应用物理及师范（物理）、医学等学科专业近代物理实验、固体材料等课程的教学用书，也可供材料相关专业的研究生、工程技术人员阅读、参考。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

图书在版编目（CIP）数据

近代物理实验及其数据分析方法 / 郑勇林，杨阔，葛泽玲编著．—北京：电子工业出版社，2016.10

ISBN 978-7-121-29977-3

I. ①近… II. ①郑… ②杨… ③葛… III. ①物理学－实验数据－分析方法－高等学校－教材 IV. ①O41-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 232846 号

策划编辑：张小乐
责任编辑：张小乐
印　　刷：
装　　订：
出版发行：电子工业出版社
　　北京市海淀区万寿路 173 信箱　邮编　100036
开　　本：787×1092　1/16　印张：20　字数：520 千字
版　　次：2016 年 10 月第 1 版
印　　次：2016 年 10 月第 1 次印刷
定　　价：49.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：（010）88254888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn，盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式：(010) 88254462，zhxl@phei.com.cn。

前　　言

本书作者长期从事近代物理实验及材料领域的研究。本书是集作者多年科学研究、教学讲义、企业生产经验，同时在参考了国内外先进的同类书籍后撰写而成的。

书中首先讨论了近代物理实验中数据测量的误差问题，给出了实验数据的获得及检测的一些主要方法、技术和适用条件。第一部分，第 1 章至第 4 章讨论了物质的结构和各种物理性质；第 5 章至第 7 章从理论和实验两方面，讨论了微波理论及技术、真空理论及获得真空的技术、X 射线的理论等内容。第二部分从物理的探索发现和研究过程、从材料探索研究的角度、从实验技能技术的角度选择和设计了 13 个实验。其中有著名的构思巧妙、方法简洁、富有启发性的密立根油滴实验、夫兰克–赫兹实验、塞曼效应实验等；实验中也涉及物质相互作用过程和机理的研究。例如，利用 X 射线技术对物质结构的测定及检测等内容；实验还涉及新型磁性材料的制备技术和新型磁性材料性质机理的研究。第三部分，着重从实验过程、实验方法及数据处理角度，介绍了实验数据的分析处理方法，并介绍了相关实验研究领域中的研究成果，同时还以范文的形式，对实验过程、方法进行了分析讨论。例如，对应真空镀膜实验，详细研究了“亚稳态 Fe/Cu 颗粒膜脱附激活能分析”；在用 X 射线衍射仪进行物相分析中，详细研究了“Fe 含量和粒径对 Fe/Cu 颗粒膜结构和磁性的影响”。希望通过这种方式，让读者从中学习一些科学研究方法。

本书有如下特点：

（1）强调基本原理和应用，全书内容以讲清物理概念为主，避免过多地使用数学。介绍方法时，以基本原理和如何应用为主，让读者在最短的时间内，学到近代物理实验分析的方法。

（2）本书适应面广，书中涉及的实验理论和实验个数相对较多，作为教材使用时，教师（或读者）可根据实际情况设计为一学期的课程（48～64 学时）或半学期的课程（24～32 学时），实验内容也可根据不同专业作不同的选择。

（3）书中在实验报告上对学生怎样读书、怎样查资料、怎样撰写实验科学论文提出了一定要求，并对应实验在第三部分中给出了研究范文，从而突出理论与工程和再学习研究的联系。在书中还增加了一些实验探索提问，增加了与工程相结合的实验，这是为了在实验研究中能更好地帮助读者理论联系实际和指导读者充分地阅读参考文献。通过实验，既能学到理论知识和物理研究方法，又能体验到工程实践。通过实验和探索，可使学生的科研能力和独创精神得到更大的提高。

（4）本书内容新颖、参考文献齐全。全书突出工程意识，突出问题探索过程中的思维方法，突出实验的技术性，突出实验的技能性，突出现代高新技术。在每一章中列出了近十年国内相关领域的参考文献与专著。为了方便各专业学生，本书未对学生的基础知识做特别的要求，涉及的相关知识会在书中介绍。

（5）学生试验时要求阅读有关参考资料，回答有关实验提问。实验前要求写出实验研究课题、可行性报告和预期结果，经指导老师或工程人员讨论确认后方可进行实验；实验后要

求按照实验科研论文规范写出完整的实验报告。本书在编排上吸收了国内相应教材的特色，全书贯穿“做好基础实验，模拟科研实验，逐步地进行科学实验与探索研究”。

本书主要由郑勇林、杨阔、葛泽玲撰写，在出版过程中谭健敏、沈安国、杨敏、孙婷雅、李泽涛等参与了部分内容的撰写。本书的责任编辑张小乐也提出了很多好的修改建议，并对全书文字做了非常精细的校对。

本书在撰写过程中得到了西南大学郑瑞伦教授、西南应用磁学研究所沈安国高级工程师的关注和大力支持，得到了成都大学汪令江教授、长江师范学院周晏副教授的关心和鼓励，在此向他们表示诚挚的谢意。同时特别感谢电子工业出版社给予的大力支持和帮助。

成都大学、阿坝师范学院科技处、四川省教育厅科研项目（13ZB0034）为本书的撰写出版提供了经费，在此一并致谢。本书还借鉴了参考文献中的一些观点和图片，在此向有关作者表示衷心感谢。

由于笔者学识有限，书中难免有错误和不妥之处，恳望同行和读者斧正。

2016 年 9 月于成都碧落湖

目　　录

第一篇　理 论 部 分

第 1 章　数据处理 …… 1
1.1　随机变量与概率（密度）函数 …… 1
1.1.1　系统误差与偶然误差 …… 1
1.1.2　随机变量、总体及样本 …… 2
1.1.3　概率（密度）函数 …… 2
1.1.4　随机变量分布的数字特征量 …… 4
1.2　物理量中几种常见的概率分布 …… 6
1.2.1　二项式分布 …… 6
1.2.2　泊松分布 …… 6
1.2.3　正态分布和中心极限定理 …… 8
1.2.4　样本的算术平均值分布及其方差、标准误差 …… 11
1.2.5　正态样本测量结果的表示——绝对误差和相对误差 …… 12
1.2.6　样本的方差（标准偏差） …… 13
1.3　测量结果及其参数估计 …… 14
1.3.1　点估计 …… 15
1.3.2　区间估计 …… 17
1.4　测量数据的合理性检验 …… 20
1.4.1　参数的显著性检验 …… 20
1.4.2　概率分布的检验（χ^2 皮尔逊检验） …… 22
1.5　实验结果的表示与间接测量中的误差传递 …… 24
1.5.1　误差与不确定度 …… 24
1.5.2　直接测量数据的处理步骤 …… 25
1.5.3　间接测量结果的不确定度合成 …… 26
1.6　曲线拟合 …… 28
1.6.1　最小二乘法和数据曲线拟合 …… 28
1.6.2　线性与非线性曲线拟合 …… 30
1.6.3　多变量数据拟合 …… 32
第 2 章　原子物理 …… 34
2.1　单原子的轨道角动量、自旋角动量、能级的精细结构 …… 34
2.1.1　轨道角动量与轨道磁矩 …… 34
2.1.2　电子自旋角动量与自旋磁矩 …… 36

2.1.3 电子自旋–轨道耦合与总角动量量子数 j ····· 37
2.1.4 电子轨道–自旋耦合对能级的影响 ····· 37
2.2 *L-S* 耦合 ····· 39
2.2.1 *L-S* 耦合原理 ····· 40
2.2.2 *L-S* 耦合的能级次序与间隔 ····· 42
2.2.3 多电子原子跃迁的选择定则（*L-S* 耦合） ····· 42
2.3 原子磁矩 ····· 43
2.3.1 单电子原子总磁矩 ····· 44
2.3.2 多电子原子总磁矩 ····· 44
2.4 能级的塞曼分裂和塞曼效应 ····· 45
2.4.1 能级的塞曼分裂 ····· 45
2.4.2 塞曼效应 ····· 46
2.5 原子能级的超精细结构 ····· 49
2.5.1 核自旋效应 ····· 49
2.5.2 核电四极矩效应 ····· 52
2.5.3 同位素效应 ····· 56
第 3 章 物质磁性 ····· 57
3.1 磁性材料的磁学特征 ····· 57
3.2 磁学的基本量及单位制 ····· 59
3.3 磁性物质分类 ····· 61
3.3.1 抗磁性物质 ····· 61
3.3.2 顺磁性物质 ····· 62
3.3.3 铁磁性物质 ····· 64
3.3.4 反铁磁性和亚铁磁性物质 ····· 65
第 4 章 永磁材料 ····· 67
4.1 永磁材料磁性特征 ····· 67
4.1.1 永磁材料的重要指标 ····· 67
4.1.2 新型结构稀土永磁材料 ····· 71
4.2 提高永磁体性能的途径 ····· 72
4.2.1 提高材料剩磁（B_r）的方法 ····· 72
4.2.2 提高矫顽力（H_c）的方法 ····· 72
4.3 稀土永磁材料的制备技术 ····· 74
4.3.1 烧结稀土永磁材料的制备技术 ····· 74
4.3.2 黏结稀土永磁材料及其制备技术 ····· 78
4.3.3 热压–热变形稀土永磁材料的制备技术 ····· 79
4.3.4 细微磁粉颗粒的制备 ····· 79
4.4 烧结 Sm-Co 永磁材料 ····· 80
4.4.1 低温度系数烧结 Sm-Co 永磁材料 ····· 81

4.4.2 烧结 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料的关键制备技术……83
第 5 章 微波技术……85
5.1 微波及其技术的应用……85
5.2 微波振荡器……86
5.2.1 谐振器的电磁能量关系及品质因数 Q……87
5.2.2 体效应管（耿氏二极管）振荡器……89
5.2.3 矩形谐振腔……91
5.3 矩形截面波导中的 TE_{10}、TE_{102} 波……93
5.3.1 矩形截面波导中的 TE_{10} 波的电磁场结构……93
5.3.2 TE_{10} 波的传输特性……94
5.3.3 矩形截面波导中 TE_{102} 波的电磁场结构……96
5.3.4 影响腔体谐振频率的因素……96
5.3.5 传输线上的反射和驻波……97
5.4 电子自旋共振的基本原理……98
5.4.1 磁场和磁矩……98
5.4.2 自旋弛豫……99
第 6 章 真空技术……104
6.1 真空的基本性质……104
6.1.1 真空的基本性质……104
6.1.2 真空状态下气体分子的统计规律……105
6.1.3 物质的蒸发速度……106
6.2 真空的应用……106
6.2.1 低真空（1×10^{5}～1×10^{2} Pa）……106
6.2.2 中真空（1×10^{2}～1×10^{-1} Pa）……107
6.2.3 高真空（1×10^{-1}～1×10^{-6} Pa）……107
6.2.4 超高真空（1×10^{-6}～1×10^{-12} Pa）……107
6.3 真空的获得……107
6.3.1 真空的获得……108
6.3.2 2X-2 型旋片式真空机械泵……108
6.3.3 油扩散泵……110
6.4 真空的测量……110
6.4.1 热偶真空规……111
6.4.2 热阴极电离真空规……111
6.4.3 SG-3 型复合真空计……112
6.4.4 冷阴极电离真空计……112
6.4.5 真空规的标定……113
6.5 真空系统的检漏……113
6.6 真空材料的清洁处理……113

第 7 章　X 光技术 …… 115
7.1　X 射线衍射的晶体学基础知识 …… 115
7.1.1　晶体和非晶体 …… 115
7.1.2　十四种布拉维格子和七大晶系 …… 118
7.1.3　倒格子 …… 121
7.2　X 射线基础 …… 124
7.2.1　概述 …… 124
7.2.2　X 射线的产生 …… 126
7.2.3　X 射线光谱 …… 129
7.3　X 射线与物质的相互作用 …… 131
7.4　X 射线的衍射 …… 133
7.5　X 射线的检测 …… 136
7.6　X 射线的防护 …… 141
7.6.1　X 射线的防护 …… 141
7.6.2　X 射线的防护标准 …… 141

第二篇　实 验 部 分

实验 1　密立根油滴实验 …… 142
实验 2　弗兰克–赫兹实验 …… 147
实验 3　塞曼效应 …… 153
实验 4　微波电子自旋共振实验 …… 160
实验 5　铁磁共振实验 …… 167
实验 6　漫反射全息照相 …… 176
实验 7　光信号的空间频谱与空间滤波 …… 181
实验 8　烧结 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料的制备及检测 …… 185
实验 9　真空镀膜 …… 189
实验 10　多晶体 X 射线衍射及德拜相的摄取与分析 …… 194
实验 11　用 X 射线衍射仪进行物相分析 …… 205
实验 12　用光栅摄谱仪进行光谱分析 …… 215
实验 13　氢（氘）原子光谱 …… 226

第三篇　拓 展 阅 读

阅读 1　密立根油滴实验 …… 231
阅读 2　利用激光冷却原子束测量氦原子精密光谱 …… 234
阅读 3　塞曼效应实验 …… 236
阅读 4　电子自旋共振 …… 242
阅读 5　磁性纳米颗粒系统的铁磁共振和共振线宽分析 …… 253
阅读 6　全息照片的冲洗方法 …… 260
阅读 7　OIP 光学信息处理系统 …… 264
阅读 8　Sm-Co 永磁合金的制备 …… 271
阅读 9　真空镀膜 …… 277
阅读 10　X 射线机的操作规程 …… 289
阅读 11　Fe 含量和粒径对 Fe/Cu 颗粒膜结构和磁性的影响 …… 290
阅读 12　使用摄谱仪的注意事项 …… 296
阅读 13　WGD-8A 型组合式光栅光谱仪 …… 296
附表 …… 298
参考文献 …… 305

第一篇　理 论 部 分

第 1 章　数 据 处 理

在物理实验中，我们不仅要对实验中所获得的数据进行分析，还要设计模型以及对预期的结果或新的规律做出判断。但困难在于物理量的真值不可能得到，由于物理量本身的性质，测量中随机、偶然因素的存在，导致测量结果或多或少地偏离真值而存在一定的误差。因而，必须合理应用误差知识对测量数据进行分析处理，以便最大限度地减小误差，使实验结果更接近于被测量的真值，从而得出科学的结论。

测量结果是有误差的，也就是说，测量结果与待测量的实际数值（或称真值）是有差异的，这一差异的大小称为测量结果的误差，即某次测量的结果 x 与待测量的真值 μ 之差，定义为这次测量结果的误差 e，表示为 $e = x - \mu$。

为什么测量结果有误差呢？这可以从下列几个方面来看：首先，测量是用各种仪器和设备来进行的，而仪器、设备的精度与科学技术和生产力的发展水平有关。例如，由于技术的原因，我们还不能以 0.000 1 ℃以上的精度来测量物体的温度。其次，在实用中我们允许测量结果有一定误差，并且可以这样说，不给出测量结果的误差的实验结果是没有意义的。当然，提高仪器设备的精度可以减小测量的误差，但这是要付出代价的。所以，在实际工作中，如何对测量工作提出合理的要求是很重要的，也就是说，我们先要根据测量结果允许的误差大小，选定所需要的实验方法，做好实验。

另外，审慎分析和计算测量结果的误差也是很重要的。事实上，在实验中无论是随机误差还是物理量本身实际数值的统计涨落及物理量之间关联等引起的误差，它们都遵从一定的统计规律。实验数据处理的任务就是要在测得的数据中找出规律性的东西。要做好这一工作需要用数学上的“概率论和数理统计”方法来处理，本章就实验中涉及的有关数据处理的概念做简要介绍。

1.1　随机变量与概率（密度）函数

1.1.1　系统误差与偶然误差

测量某一个物理量时，总是先根据测量要求，选定一种测量方法，对所用仪器的规格、操作规程、实验步骤和实验条件等做出规定，然后用上述设备及方法进行测量。因此，测量过程中的误差来源有如下几个方面：

（1）测量方法的不完善：①理论方法误差，所依据的理论本身具有近似性或所用的实验方法不完善；②测量的设备安装不合理，仪器调整不当；③在具体测量过程中，没有满足测量方法中规定的实验条件和操作规程。

（2）仪器、设备本身不完善导致的固有误差。

（3）观察者本身生理感觉器官或心理特点的限制产生的误差。

（4）物理现象的随机性（或称统计起伏）引起的误差。

这就是说，测量结果的误差是由两类误差组成的，即系统误差和随机误差。

系统误差的定义：对某一物理量 x 进行了多次测量，测量结果用它的算数平均值 $\overline{x}$ 来表示，即

$$\overline{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n} \tag{1.1}$$

测量结果 $\overline{x}$ 与真值 μ 的差值，称为这一测量结果的系统误差，即

$$e_{系统}=\overline{x}-\mu \tag{1.2}$$

假设我们进行的是没有系统误差的测量过程，或者对所有的系统误差进行了修正，测量结果还是会有随机起伏的，这类误差称为随机误差（或称为偶然误差）。处理这类误差一般都使用多次测量的方法，当测量次数很多时，可以认为它的算数平均值就是待测量的真值，即

$$\mu=\lim_{n\to\infty}\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n} \tag{1.3}$$

物理学中称 $x_i-\mu$ 为第 i 次测量结果的随机误差。

1.1.2 随机变量、总体及样本

从概率统计的角度看，测量某一物理量是一个随机事件。即如果每次测量的结果用一个数 x 来表示，那么 x 是一个随机变量，在一定条件下，对某一物理量的测量，测得的值即为该随机变量的随机值。

对一个随机变量进行无限多次的测量，这些无限多个数据组成了该随机变量的总体。但是，在实际工作中，我们只能进行有限次的测量，例如 n 次测量的随机值为 $x_1,x_2,\cdots,x_n$，也就是从总体中随机抽出有限个数（n）的随机值，这有限个数的随机值的集合称为样本。抽取的随机值的个数，或测量次数 n 称为样本容量。随机样本的容量足够大时，就呈现出随机总体的性质，不同样本所反映的性质是不同的。常遇到的问题是，在有限次测量的情况下去估计总体的性质或处理测量的结果。

随机变量可分为两种类型：①随机变量只能在数轴上取一些孤立的值，称为离散型随机变量。例如，放射源放射出的粒子数只可能是一些整数。②随机变量的随机值在数轴上是连续的，这类随机变量称为连续型随机变量。例如，测量一个谐振腔的谐振频率，它可以是谐振点邻近域内的任何一个值。

1.1.3 概率（密度）函数

1.1.3.1 概率的概念

在同一条件下，对某一物理量进行测量，由于测量中存在无法控制的某些偶然因素或被测对象的随机性，使其测量值 A 可能出现，也可能不出现。设在 n 次的测量中，测量值出现

m 次，则将测量出现的次数 m 与总的测量次数 n 的比，称为 n 次测量中 A 出现的概率，也叫频率。

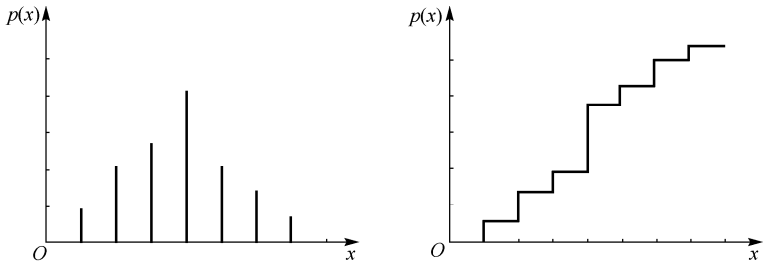
1.1.3.2　分布函数和概率（密度）函数

如果用 x_i 来表示变量 x 的测量值，而且对任何实数α，若 $x_i < \alpha$ 有确定的概率，则称 x 为一个随机变量，它的每一个随机值都以一定的概率出现。各随机值所对应的概率构成了随机变量的概率分布，用 $P(x)$ 来表示，概率分布反映了随机变量的全部特征。

对于离散型随机变量 x，它只能取可数的数值 $x_1, x_2, \cdots$，除了用分布函数外，还常用概率（密度）函数 $p(x)$ 来描述它的概率分布。概率（密度）函数在某一点 x_i 的值等于随机变量 x 取值 x_i 的概率，即

$$p(x) \equiv P(x = x_i) \tag{1.4}$$

所以，有 $P(x) = \sum_{x_i < x} p(x_i)$ 及 $\sum_{x} p(x_i) = P(x = \infty) = 1$（对 x 的所有可能取值求和）。离散型随机变量概率（密度）函数和分布函数形状如图 1.1(a)所示。



(a) 离散型随机变量 x 的概率（密度）函数　　(b) 离散型随机变量 x 的分布函数

图 1.1　离散型随机变量 x 的概率（密度）函数和分布函数图

随机变量 x 的取值小于或等于 x_i 时的概率 $P(x \leqslant x_i)$ 定义为随机变量 x 的分布函数，即

$$P(x) \equiv P(x \leqslant x_i) \tag{1.5}$$

显然，分布函数必满足

$$P(x_i = -\infty) = 0\,,\quad P(x_i = \infty) = 1$$

分布函数 $P(x)$ 与概率（密度）函数 $p(x)$ 之间的关系为

$$P(x) = \sum_{x \leqslant x_i} p(x_i) \tag{1.6}$$

式中，$\sum$ 表示对所有满足 $x \leqslant x_i$ 的 $p(x_i)$ 求和。显然，$P(x)$ 是一个单调上升函数，如图 1.1(b)所示。

对连续型随机变量的分布函数 $P(x)$ 的定义与离散型的相同，即式（1.5）。但是，它的概率（密度）函数 $p(x)$ 则定义为

$$p(x) = \frac{\mathrm{d}P(x)}{\mathrm{d}x} \tag{1.7}$$

或

$$p(x)\mathrm{d}x = \mathrm{d}P(x) = P(x_i < x \leqslant x_i + \mathrm{d}x)$$

即概率（密度）函数在某一点的值就是随机变量在该点的概率密度。随机变量的值落在某点附近一个无限小的区间内的概率等于该点的概率（密度）函数的值和无限小区间的间距的乘积。$P(x)$ 与 $p(x)$ 关系可表示为

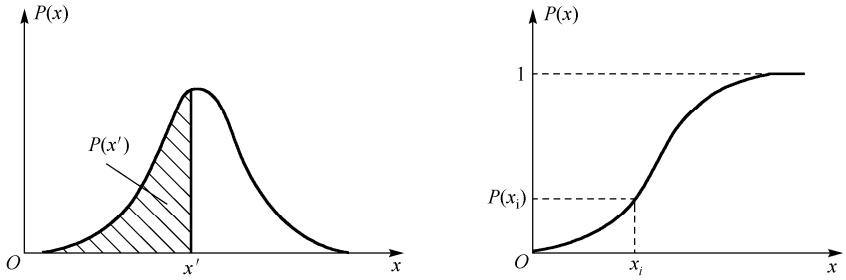
$$P(x)=\int_{-\infty}^{x} p(x)\mathrm{d}x \tag{1.8}$$

显然有

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)\mathrm{d}x = P(\infty)=1 \tag{1.9}$$

这就是归一化条件。

如图 1.2(a)所示，概率（密度）函数 $p(x)$ 在横轴上任一点 x' 左边曲线下的面积，就是分布函数 $P(x)$ 在该点的值。由归一化条件可知，密度曲线下的总面积为 1。随机变量 x 的分布函数 $P(x)$ 在概率(密度)函数 $p(x)$ 图上可由式 $P(x')=\int_{-\infty}^{x'} p(x)\mathrm{d}x$ 表示，其曲线如图 1.2(b)所示。$P(x)$ 是一条单调上升的曲线，其最大值趋于 1。



(a) 随机变量 x 的分布函数 $P(x)$ 在 $p(x)$ 图上的表示　　(b) 随机变量 x 的分布函数

图 1.2　分布函数 $P(x)$在 $p(x)$图上的表示及曲线下面积的意义

1.1.4　随机变量分布的数字特征量

随机变量 x 的概率（密度）函数 $p(x)$ 全面地描述了随机变量的性质（为了方便起见，以后不再区分 x 和 x_i，即用 x 表示随机变量或随机值）。如果已知一个概率（密度）函数的形式，那么只要给出函数式中参数的数值，则随机变量的分布就完全确定了。而随机变量的性质更多地是用相关的特征数字来描述。在各种特征量中最重要的有期望值、方差和协方差，下面分别予以介绍。

1.1.4.1　期望值

随机变量 x 的期望值 $\langle x\rangle$（或记为 $E\{x\}$），对于连续型随机变量 x，定义为

$$\langle x\rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x)\mathrm{d}x \tag{1.10}$$

期望值是随机变量概率密度曲线的重心位置。它与实验中测量结果的平均值的概念有相似之处，但又不完全相同。对于单峰、对称的概率密度曲线，期望值就是与曲线峰值对应位置处的值。

随机变量 x 的 n 次幂的期望值称为 x 的 n 次矩，即

$$\langle x^n\rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x^n p(x)\mathrm{d}x \tag{1.11}$$

对于离散型随机变量，期望值定义为

$$\langle x\rangle \equiv \sum x_i p(x_i) \tag{1.12}$$

$$\langle x^n\rangle \equiv \sum x_i^n p(x_i) \tag{1.13}$$

式中，$p(x)$ 为随机变量 x 的概率（密度）函数。

1.1.4.2　方差

随机变量 x 的方差 $\sigma^2(x)$（或记为 $\mathrm{Var}(x)$）定义为

$$\sigma^2(x) \equiv \langle (x-\langle x\rangle)^2\rangle \equiv \int (x-\langle x\rangle)^2 p(x)\mathrm{d}x \tag{1.14}$$

即 $\mathrm{Var}(x)$ 为 x 与其期望值 $\langle x\rangle$ 之差的平方的期望值。

离散型随机变量的方差表示为

$$\mathrm{Var}(x) = \sum_x (x-\langle x\rangle)^2 p(x_i) \tag{1.15}$$

方差的平方根取正值称为随机变量的标准误差，即

$$\sigma(x) = [\mathrm{Var}(x)]^{1/2} \tag{1.16}$$

方差反映了随机变量的离散程度，它的值越大意味着随机变量 x 在期望值 $\langle x\rangle$ 附近分布越广，也就是随机值的分布范围越大。

方差或标准误差和期望值都是总体的分布参量。

1.1.4.3　协方差

N 维随机变量（$x_1, x_2, \cdots, x_N$）中，任意两个随机变量 x_i、x_j 之间的相关程度用协方差 $\mathrm{Cov}(x_i, x_j)$ 来表示。协方差定义为

$$\begin{aligned}\mathrm{Cov}(x_i, x_j) &\equiv \langle (x_i-\langle x_i\rangle)(x_j-\langle x_j\rangle)\rangle \\ &\equiv \iint (x_i-\langle x_i\rangle)(x_j-\langle x_j\rangle)p(x_i, x_j)\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j\end{aligned} \tag{1.17}$$

如果一个随机变量 x_i 的概率分布与另一个随机变量 x_j 的取值没有任何关联，也就是说，这两个随机变量是相互独立的，根据概率公式

$$p(x_i, x_j) = p(x_i)p(x_j) \tag{1.18}$$

可见，当 x_i 和 x_j 相互独立时，协方差 $\mathrm{Cov}(x_i, x_j)$ 的值为 0；反之，当 $\mathrm{Cov}(x_i, x_j) = 0$ 时，x_i 和 x_j 可能相互独立，也可能不相互独立；当 $\mathrm{Cov}(x_i, x_j) \neq 0$ 时，则称它们是相关的。x_i 和 x_j 的相关性越大，则 $\mathrm{Cov}(x_i, x_j)$ 的绝对值越大，但是，$\mathrm{Cov}(x_i, x_j)$ 的大小不只与它们的相关程度有关，还与方差 $\sigma^2(x_i)$、$\sigma^2(x_j)$ 的大小有关。因此，为了更确切地反映两个随机变量的相关程度，需引入相关系数 $\rho(x_i, x_j)$ 的概念，即

$$\rho(x_i, x_j) \equiv \frac{\mathrm{Cov}(x_i, x_j)}{\sigma(x_i)\sigma(x_j)}$$

其中 $\sigma(x_i)$、$\sigma(x_j)$ 分别为 x_i 和 x_j 的标准误差。可以证明

$$\left|\rho(x_i, x_j)\right| \leqslant 1 \tag{1.19}$$

当 $\rho(x_i,x_j)=0$ 时，x_i 和 x_j 互不相关；当 $\rho(x_i,x_j)\neq 0$ 时，表明 x_i 和 x_j 之间存在一定程度的线性相关；当 $\rho(x_i,x_j)>0$ 时，一个随机变量增加，另一个随机变量有按线性增大的趋势，这时称 x_i 和 x_j 正相关；当 $\rho(x_i,x_j)<0$ 时，称 x_i 和 x_j 负相关；当 $\rho(x_i,x_j)=+1$（或 $=-1$）时，则称为正（或负）全相关，这时 x_i 和 x_j 之间存在线性关系。

1.2 物理量中几种常见的概率分布

概率（密度）函数是随机变量最重要的属性，不同的随机变量可以有不同或相同的概率（密度）函数。在物理实验中，各个观测量是随机变量，这些观测值有连续的也有离散的，如核物理中离子的分布是离散的。故对这些测量数据的分析处理，必须应用建立在概率论和数理统计基础上的误差理论。通常实验中只能进行有限次观测，不可能对随机变量的全部进行研究，但必须知道各种可能值的概率，即随机变量的分布。本节将讨论几种常用的概率（密度）函数；同时，还讨论一些统计量（实测数据的函数）所服从的概率分布。

1.2.1 二项式分布

设某随机事件 x 进行独立测量时出现的概率为 p，不出现的概率为 q（$q=1-p$），则在 n 次独立试验中 x 出现 k 次的概率为

$$p(x)=p_k=p(x=k)=\frac{n!}{k!(n-k)!}p^k(1-p)^{n-k}\quad (k=0,1,2,\cdots,n) \tag{1.20}$$

式中，系数 $\mathrm{C}_n^k=\dfrac{n!}{k!(n-k)!}$ 是在 n 次独立试验中 x 出现 k 次，而有 $n-k$ 次不出现的组合数。

由于 $p(k)$ 恰好是二项式 $(p+q)^n$ 的展开式中的第 $k+1$（一般）项，故称它为二项式分布。二项式分布是离散型分布，其中 $k=0,1,2,\cdots,n$，n 为有限值。服从二项式分布的随机变量的期望值 $\langle x\rangle$ 和方差 $\sigma^2(x)$ 分别为 $\overline{k}=np$ 和 $\sigma^2(k)=np(1-p)$，所以也常将式（1.20）称为随机变量 x 服从参数为 n、p 的二项式分布。

1.2.2 泊松分布

泊松分布是离散型分布，当二项式分布中的 n 很大而事件出现的概率 p 又很小，且它们的乘积 $np=\lambda>0$ 是一个常数时，则有

$$\begin{aligned}\begin{bmatrix}n\\k\end{bmatrix}p^k(1-p)^{n-k}&=\frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{k!}\left(\frac{\lambda}{n}\right)^k\left(1-\frac{\lambda}{n}\right)^{n-k}\\&=\frac{\lambda^k}{k!}\left(\frac{n}{n}\right)\left(\frac{n-1}{n}\right)\cdots\left(\frac{n-k+1}{n}\right)\left(1-\frac{\lambda}{n}\right)^n\left(1-\frac{\lambda}{n}\right)^{-k}\end{aligned}$$

当 $n\to\infty$ 时，有

$$p(x=k)=\begin{bmatrix}n\\k\end{bmatrix}p^k(1-p)^{n-k}\xrightarrow[n\to\infty]{}\frac{\lambda^k}{k!}\mathrm{e}^{-\lambda} \tag{1.21}$$

服从式（1.21）的分布称为泊松分布。可以证明，服从泊松分布的随机变量的期望值 $\langle x\rangle$ 和方差 $\sigma^2(x)$ 分别为

$$\langle x\rangle = \overline{k} = \lambda\,, \qquad \sigma^2(x) = \sigma^2(k) = \lambda \tag{1.22}$$

式（1.22）表示的泊松分布还可用图 1.3 表示，随着参数λ的增大，由图可见泊松分布逐步趋向对称。在实际应用中，当$n \geqslant 10$、$p \leqslant 0.1$时，就可选用泊松分布来描述。在物理问题中，例如，对有 n 个原子核的体系，单位时间内 n 个原子核发生衰变 p 和不发生衰变 q 的事件，是服从二项式分布的。当系统中的原子核数 n 很大而单位时间内的衰变 p 又很小时，此时 $np = \lambda > 0$。在核衰变中λ的意义是明确的，即在单位时间内，n 个原子核中发生衰变的概率 p 为λ / n，n 是事件的总数，因此λ是单位时间内发生核衰变的事件数。

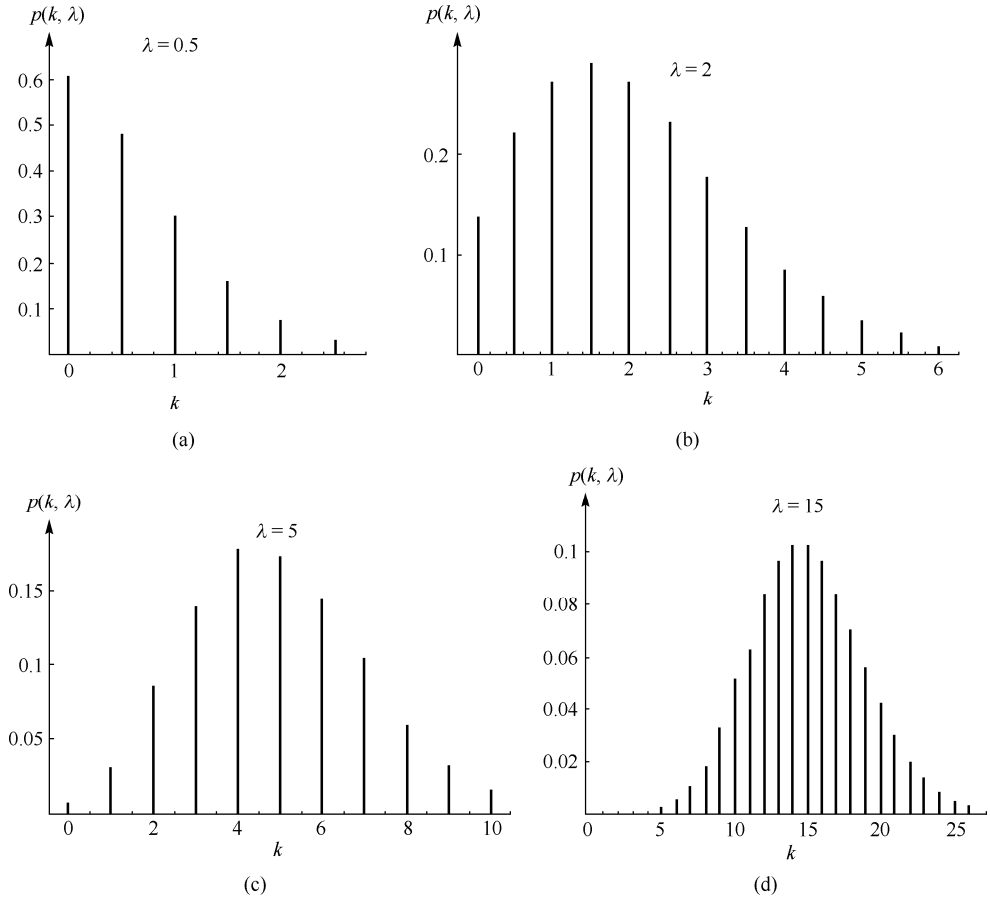


图 1.3　泊松分布

假设对每秒核衰变数 x 进行很多次测量（例如 100 次以上），得到平均值$\overline{x} = 2$，那么，可以近似地认为它的期望值$\langle x\rangle = \lambda \sim 2$、方差$\sigma^2(x) = \lambda \sim 2$。由式（1.21），可计算得 x 取值 0，1，2，3，4，5 时的概率分别为

$p(0) = 0.135$，$p(0.5) = 0.216$，$p(1) = 0.271$，$p(1.5) = 0.288$，$p(2) = 0.271$，$p(2.5) = 0.230$，$p(3) = 0.180$，$p(3.5) = 0.132$，$p(4) = 0.090$，$p(4.5) = 0.059$，$p(5) = 0.036$，$p(5.5) = 0.021$

因此，出现 $x > \overline{x}$ 的概率与出现 $x < \overline{x}$ 的概率是不同的，即概率函数是不对称的，图 1.3(b)就是上述概率分布的图形表示。如果测得的平均值$\overline{x} = 15$，则有$\langle x\rangle = \lambda \sim 15$，$\sigma^2(x) = \lambda \sim 15$。从图 1.3(d)可看出，这时的概率分布已近似地呈现对称形，它与正态分布十分相似。

1.2.3 正态分布和中心极限定理

1.2.3.1 正态分布

正态分布是一种连续分布。所谓连续分布，直观地说就是随机变量的可能取值连续地充满某一区间或整个数轴。由于连续型随机变量的可能取值是不可列的，因此就不能像对离散型随机变量那样，用分布列作为它的概率分布。此外，一般来说，连续型随机变量取任何个别值的概率都是零，所以，考虑连续型随机变量取某个值的概率为多少是没有意义的。

概率论和统计物理研究表明，只要随机变量 x 受到大量相互独立的微小随机因素影响时，这些随机因素将使测量值在平均值的上下起伏，但这种起伏是有一定规律的。例如，在平均值上下出现的概率是对称的，离平均值较远的数据的概率小于离平均值较近的数据的概率，出现远离平均值的数据的概率几乎为零。这种规律在数学上可以用正态分布函数 $p(x,\mu,\sigma^2)$ 确切地描述。

$$p(x,\mu,\sigma^2)\equiv N(\mu,\sigma^2)\equiv\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\quad(-\infty<x<\infty)\tag{1.23}$$

式中，$1/\sqrt{2\pi}$ 为归一化因子；σ、μ 为分布参数，x 服从参数为μ、σ 的正态分布记为$[N(\mu,\sigma)]$。

正态分布是一种非常重要的概率分布，在近代物理实验中，凡属连续型的随机变量几乎都服从正态分布。在自然界中，凡由大量的、相互独立的诸因素共同微弱作用所得到的随机变量都服从正态分布。即使有些物理量是不服从正态分布的随机变量，但它（或它的测量平均值）也往往以正态分布作为它的极限分布，泊松分布就是一个例子。

特别是 $\mu=0$，$\sigma=1$ 时的 $N(0,1)$，称为标准正态分布，此时

$$p(x,0,1)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-x^2/2}\quad(-\infty<x<\infty)\tag{1.24}$$

由式（1.23）所作的曲线为正态分布的密度曲线（也称为正态曲线），如图 1.4 所示。由图可知：①正态曲线关于直线 $x=\mu$ 对称；②当 $x=\mu$ 时，$p(x)$ 达最高峰值；③ $p(x)$ 的值随着 x 远离μ 而逐渐减小；当 $x\to\pm\infty$ 时，$p(x)\to 0$，即曲线远离直线 $x=\mu$ 而接近（渐近线）x 轴。

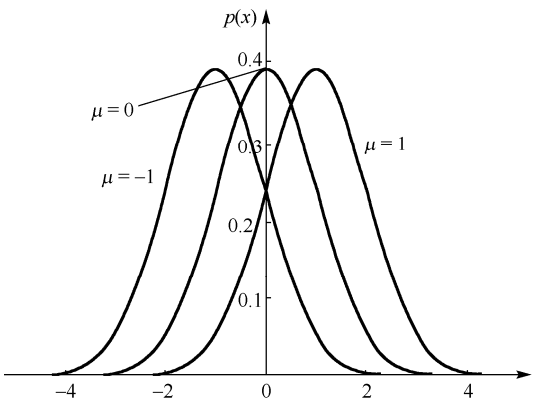


图 1.4 正态分布密度曲线

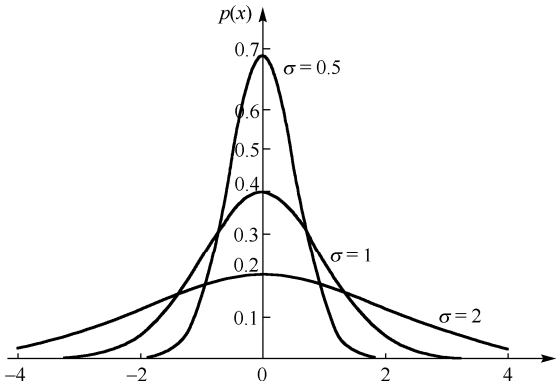


图 1.4　正态分布密度曲线（续）

1.2.3.2　正态分布的期望值和方差

设 x 服从正态分布 $x \sim N(\mu,\sigma)$，将式（1.23）代入式（1.10）有

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\mathrm{d}x$$

做代换，令 $z=\dfrac{x-\mu}{\sigma}$，则有

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\mathrm{d}x\\ &= \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} z\mathrm{e}^{-z^2/2}\mathrm{d}z + \frac{\mu}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-z^2/2}\mathrm{d}z\end{aligned}$$

因

$$\int_{-\infty}^{\infty} z\mathrm{e}^{-z^2/2}\mathrm{d}z = 0,\quad \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-z^2/2}\mathrm{d}z = \sqrt{2\pi}$$

故

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\mathrm{d}x = \mu \tag{1.25}$$

结果说明，正态分布中的参数 μ 就是数学期望值。将式（1.23）代入式（1.14），同样可证明

$$\sigma^2(x) = \sigma^2 \tag{1.26}$$

即正态分布的方差就是其分布参数 σ 的平方。μ、σ 值不同时，对应的函数形状也不同，如图 1.4 所示。

一般进行正态分布的概率运算时，可做如下的变换，令

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma} \tag{1.27}$$

当 $\mu=0$，$\sigma=1$ 时，概率（密度）函数变为

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-z^2/2} \tag{1.28}$$

它的期望值和方差分别为 $\langle z\rangle = 0$、$\sigma^2(z)=1$，这正是前面说的标准正态分布。由于它的概率

（密度）函数中没有参数，而仅仅是随机变量 z 的函数，这就为数值计算带来很大的方便，通常按下式制备标准正态分布表：

$$P(z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{z}\mathrm{e}^{-x^2/2}\mathrm{d}x \tag{1.29}$$

由随机变量 z 的值，即可查得相应的分布函数 $P(z)$ 的值。

标准正态分布概率（密度）函数 $p(x)$ 表及标准正态分布的分布函数 $N(x,0,1)\equiv P(z)$ 数值表都可直接用计算机编程获得[参见附表 6 标准正态分布表]。

服从正态分布的随机变量 x 在$[a, b]$区间内的概率大小也可由式（1.29）算出，即

$$P(a\leqslant x\leqslant b)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{a}^{b}\mathrm{e}^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\mathrm{d}x=P\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right)-P\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right) \tag{1.30}$$

在常用的 $P(z)$ 表中，往往只给出 $z\geqslant 0$ 的 $P(z)$ 的值。$P(-z)$ 的值可以由归一化条件求得

$$P(z)=1-P(-z) \tag{1.31}$$

【例】 试求服从正态分布的随机变量 x 处于区间 $[\mu-\sigma,\mu+\sigma]$ 内的概率。

解：根据式（1.30）有

$$\begin{aligned}P(\mu-\sigma\leqslant x\leqslant\mu+\sigma)&=P\left(\frac{\mu+\sigma-\mu}{\sigma}\right)-P\left(\frac{\mu-\sigma-\mu}{\sigma}\right)\\&=P(1)-P(-1)\\&=P(1)-[1-P(1)]\\&=2P(1)-1\end{aligned}$$

查正态分布表，得 $P(1)=0.84134$，因此有

$$P(\mu-\sigma\leqslant x\leqslant\mu+\sigma)=2\times0.84134-1=0.6827$$

也就是说，服从正态分布的随机变量 x，其值在期望值邻近的 $\pm\sigma$ 区间（标准误差范围内）的概率为 68.27%，这个概率常称为置信水平。

同理可得

$$\begin{aligned}P(\mu-2\sigma\leqslant x\leqslant\mu+2\sigma)&=0.9544\\P(\mu-3\sigma\leqslant x\leqslant\mu+3\sigma)&=0.9973\\P(\mu-4\sigma\leqslant x\leqslant\mu+4\sigma)&=0.9999\end{aligned}$$

上述结果说明，虽然正态变量的取值范围为全部数轴，实际上，在期望值 μ 左右各为 2σ 的范围内出现 x 值的概率为 95.44%；而在期望值 μ 左右各为 4σ 的范围内，则几乎包括了全部测量值。

对平均值也可写出 $P\left(\mu-\frac{\sigma}{\sqrt{n}},\mu+\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right)=0.6827$。这说明样本平均值比样本中任一值 x_i 的可靠性大（因为 $\sigma(\overline{x})=\sigma/n<\sigma(x)$），而更接近期望值$\mu$。所以常用 $\mu=\overline{x}\pm\sigma(\overline{x})$ 表示测量的最后结果，其物理意义是：期望值以 68.27%的概率落入区间 $[\overline{x}-\sigma(\overline{x})，\overline{x}+\sigma(\overline{x})]$。

1.2.3.3 中心极限定理

在实验中，总有许多不能为我们所控制的随机因素，虽然个别随机因素对测量误差的影响是微小的，但它们的总和对测量结果却有显著的影响，导致测量结果有误差。所以，这种

测量误差是许多数值微小而又相互独立的随机变量的总和。如果要对测量误差做出估计，首先要知道到它的分布，也就是研究这样一个问题：设有很多个独立的随机变量，其中每一个变量对总和只有不大的影响，当项数很多时，总和具有怎样的规律性；或者说，当项数很大时，如何求得总和的极限分布函数。在这一类问题中，最关注的是寻求极限分布为正态分布的条件，因为正态分布是最常见的一种分布，这一类定理称为中心极限定理。

设 $\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_n,\cdots$ 是一具有相同分布的、相互独立的随机变量序列，它们的数学期望值和方差分别为 μ、σ^2，则当 $n\to\infty$ 时，ξ_i 的算数平均值 $\overline{\xi}$ 的标准化量 $\xi(n)$ 趋向于标准正态分布，即

$$\xi(n)=\sum_{i=1}^{n}\frac{(\overline{\xi_i}-\mu)}{\sigma\sqrt{n}}$$

$$\lim_{n\to\infty}P\{\xi(n)<z\}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{z}\mathrm{e}^{-x^2/2}\mathrm{d}x \tag{1.32}$$

对于 $\xi_i(i=1,2,\cdots)$ 相互独立的随机变量，而它们有不同的数学期望值和方差，分别为 μ_i，σ_i^2，则当 $n\to\infty$ 时，总和的标准化量 $\xi(n)$ 趋于标准正态分布，即

$$\xi(n)=\sum_{i=1}^{n}\frac{(\xi_i-\mu_i)}{\sigma_i}$$

$$\lim_{n\to\infty}P\{\xi(n)<z\}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{z}\mathrm{e}^{-x^2/2}\mathrm{d}x \tag{1.33}$$

式中，$\sigma^2=\sum\sigma_i^2$。

这一定理的证明比较复杂，有兴趣的读者可参阅由复旦大学数学系主编的《概率论与数理统计》一书。这一定理在实验中应用较为广泛，因为在讨论测量误差时，只要构成它的随机因素对总和的影响是均匀地小，并且是相互独立的，则一般都可以认为它的分布规律是正态的。当上述随机因素属于正态分布时，即有

$$\mu=\mu_i,\quad \sigma^2=\sigma_i^2$$

那么它们的总和也以正态分布为它的极限分布。

1.2.4　样本的算术平均值分布及其方差、标准误差

前面介绍了数据处理中的概率（密度）函数、期望值、方差等概念，而期望值、方差则是通过从无限多个测量数据中找出该随机变量所服从的概率（密度）函数而求得的，这无限多个数据就组成了该随机变量的总体。期望值 $\langle x\rangle$、方差 $\sigma^2(x)$、标准误差 $\sigma(x)$、协方差 $\mathrm{Cov}(x,y)$、相关系数 $\rho(x,y)$ 等都是描写该随机变量的总体的参数，统称为总体参数。本节将具体讨论如何通过有限次测量得到随机样本去估计总体分布参数。

对一个物理量（随机变量 x）进行有限次测量的数据为 $x_1,x_2,\cdots,x_n$，由这些数据可以求得它的算术平均值 $\overline{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$。

$\overline{x}$ 是描写样本的参数，测量值的函数 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 称为样本参数。样本参数是由实测数据经过运算得到的，称为统计量。样本参数（统计量）是一个随机变量，用一个随机变量去

估计一个确定的值（例如总体参数）当然是一个概率事件。为了用样本参数来估计总体参数，就需要知道统计量（样本参数）的概率分布。

现在假设随机变量 x 服从 $N(\mu,\sigma^2)$ 的正态分布，它的 n 次测量值 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 的平均值为

$$\overline{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i \tag{1.34}$$

$\overline{x}$ 也是一个随机变量，作为被测量值的真值 μ 的估计值。可以证明：$\overline{x}$ 服从 $N(\mu,\sigma^2/n)$ 的正态分布，即

$$\langle\overline{x}\rangle=\langle x\rangle=\mu \tag{1.35}$$

这说明，$\overline{x}$ 的期望值与 x 的期望值相同，都是 μ；而 $\overline{x}$ 的方差是 x 的方差的 $1/n$，即

$$\sigma_{\overline{x}}^2=\frac{\sigma_x^2}{n} \tag{1.36}$$

式（1.35）、式（1.36）表明：用 n 次测量的平均值 $\overline{x}$ 的分布来估计期望值 μ 时，标准偏差缩小了 $\sqrt{n}$，这就是增加测量次数可以提高测量精度的缘由。但是用增加测量次数的方法来提高测量精度是有限的，只能提高 $\sqrt{n}$ 倍，即多次测量的平均值的方差是一次测量值的方差的 $1/n$，其标准误差是一次测得的 $1/\sqrt{n}$。所以过多地增加测量次数是没有必要的，也是得不偿失的。

1.2.5 正态样本测量结果的表示——绝对误差和相对误差

从上面的讨论可知，对于某物理量一次测量的结果常表示为

$$\mu=x\pm\sigma(x) \tag{1.37}$$

对于 n 次测量结果，常表示为

$$\mu=\overline{x}\pm\sqrt{\sigma(\overline{x})}=\overline{x}\pm\frac{1}{\sqrt{n}}\sigma(x) \tag{1.38}$$

即以标准误差或平均值的标准误差来表示测量结果的平均值的不确定程度，定义

$$\frac{\sigma(x)}{\langle x\rangle}=\frac{\sigma}{|\mu|} \tag{1.39}$$

为测量结果的相对误差。$\sigma(x)=\sigma$ 为测量结果的绝对误差，即相对误差为绝对误差与真值之比。显然

$$\text{平均值}\,\overline{x}\,\text{的相对误差}=\frac{1}{\sqrt{n}}\cdot\frac{\sigma}{|\mu|} \tag{1.40}$$

在实际处理数据时，常常以 $\overline{x}$ 代替期望值，即

$$\text{平均值}\,\overline{x}\,\text{的相对误差}=\frac{1}{\sqrt{n}}\cdot\frac{\sigma}{\overline{x}} \tag{1.41}$$

容易证明，如果 $z=mx$，则有

$$\sigma(z)=m\sigma(x) \tag{1.42}$$

$$\frac{\sigma(z)}{|\langle z\rangle|}=\frac{\sigma(x)}{|\langle x\rangle|}=\frac{\sigma(x)}{|u|} \tag{1.43}$$

式（1.42）、式（1.43）表明：一个物理量乘以一个常量 m，其绝对误差（标准误差）也变为原来的 m 倍，而相对误差不变。

1.2.6　样本的方差（标准偏差）

1．方差 $\sigma^2(x)$ 的估计值

由方差的定义很自然地想到，以平均值代替期望值，以样本中各个测量值对样本平均值的均方偏差作为方差 $\sigma^2(x)$ 的估计值

$$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}v_i^2 \tag{1.44}$$

式中，$v_i=x_i-\overline{x}$ 称为偏差（或残差）。把测量值与真值之间的差称为误差，而把测量值与平均值之间的差称为偏差。在实际测量中，只能得到偏差，常用偏差去估计误差。

2．样本平均值均方偏差的期望值

有如下关系：

$$\begin{aligned}\left\langle\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2\right\rangle&=\frac{1}{n}\left\langle\sum_{i=1}^{n}[(x_i-\langle x\rangle)-(\overline{x}-\langle x\rangle)]^2\right\rangle\\&=\frac{1}{n}\left\langle\sum_{i=1}^{n}(x_i-\langle x\rangle)^2-n(\overline{x}-\langle x\rangle)^2\right\rangle^{*}\\&=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\langle(x_i-\langle x\rangle)^2\rangle-\langle(\overline{x}-\langle x\rangle)^2\rangle\\&=\sigma^2(x)-\frac{1}{n}\sigma^2(x)=\frac{n-1}{n}\sigma^2(x)\end{aligned} \tag{1.45}$$

上式表明，样本平均值均方偏差的期望值不是 $\sigma^2(x)$ 而是 $\frac{n-1}{n}\sigma^2(x)$。即在一般情况下，如果测量值 x_i 服从正态分布，那么由测量值 x_i 所组成的各种统计量不一定服从正态分布。换句话说，样本平均值的均方偏差不是在 $\sigma^2(x)$ 左右摆动，而是在 $\frac{n-1}{n}\sigma^2(x)$ 左右摆动。于是令

$$s_x^2=\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2/(n-1) \tag{1.46}$$

称 s_x^2 为样本方差，由式（1.45）显然有

$$\langle s_x^2\rangle=\sigma^2(x) \tag{1.47}$$

即 s_x^2 的期望值是 $\sigma^2(x)$。取 s_x^2 的平方根的正值，得

$$s_x=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\overline{x}\right)^2} \tag{1.48}$$

称为样本的标准偏差。式（1.48）就是贝塞尔公式。

因此，把标准偏差 s_x 作为标准误差 $\sigma(x)$ 的估计值，而把样本平均值的标准偏差

$$s_{\overline{x}}=\frac{s_x}{\sqrt{n}}=\sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(x-\overline{x})^2} \tag{1.49}$$

作为平均值的标准误差 $\sigma(\overline{x})$ 的估计值。

注意：严格来说，式（1.48）、式（1.49）并不意味着样本标准偏差的期望值是标准误差。可以证明

$$\sigma(x)-\langle s_x\rangle=\frac{1}{4(n-1)}\sigma(x) \tag{1.50}$$

相对来说差值是很小的。事实上，当测量次数足够大 $(n\to\infty)$ 时，贝塞尔公式与测量列的标准误差定义是一致的。

于是在实际测量中，某一次测量结果通常可以写成

$$\mu=x\pm s_x \tag{1.51}$$

而将 n 次测量结果的平均值记为

$$\mu=\overline{x}\pm s_{\overline{x}} \tag{1.52}$$

1.3 测量结果及其参数估计

对同一个物理量进行有限次测量，由这些数据可以求得它的平均值 $\overline{x}$ 、样本方差 s_x^2 及样本标准方差 s_x ，即

$$\overline{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n},\quad s_x^2=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-1},\quad s_x=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-1}}$$

上述 $\overline{x}$ 、 s_x^2 、 s_x 都是描述样本的参数，统称为样本参数。样本参数不同于总体参数，当测量条件确定后，总体参数有明确的值，而样本参数是一个随机变量。例如，可以把多次重复测量的结果分成多个样本，如把前 10 次测量结果组成一个样本，接下来的 10 次测量结果组成第 2 个样本……各个样本的 s_x^2 一般是不同的，而总体参数 $\sigma(x)$ 有确定的值，那么这些样本参数与总体参数有什么联系？可以证明：可以用这些样本参数来分别估计总体参数 $\langle x\rangle$ 、 $\sigma^2(x)$ 、 $\sigma(x)$ 、$\mathrm{Cov}(x,y)$ 、 $\rho(x,y)$ 的数值。如何用样本参数来估计总体参数，这就是一个参数估计问题，即如何根据样本对总体的各种参数做出估计。例如，常用样本平均值来估计总体数学期望，一般来说，对于总体参数 θ ，需要构造一个统计量 $\theta(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ ，用它估计 θ 的值，将 $\hat{\theta}$ 称为总体参量 θ 的估计量，根据样本计算得到的 $\hat{\theta}$ 的值称为估计值，这种方法称为参数的点估计，点估计值是总体参数 θ 的一个估计值。给出了总体参数的近似值，有时还需要知道它的可信度，这就需要对参数做参数区间估计，即构造两个统计量 $\hat{\theta}_1$ 和 $\hat{\theta}_2$ ，用区间（ $\hat{\theta}_1$ ，$\hat{\theta}_2$ ）来估计 θ 可能取值的范围，这一区间称为置信区间，它包含有参数 θ 值的概率，称为置信度。

1.3.1　点估计

求估计量的常用方法有两种：矩法和极大似然法，下面分别予以介绍。

1．矩法

设 x 为一随机变量，定义 v_k 为 x 的 k 阶矩，或称 k 阶原点矩，记作

$$v_k = \langle x_k \rangle \quad (k = 0,1,2,\cdots)$$

当 $k=1$ 时，v_1 就是 x 的数学期望，定义 x 的 k 阶中心矩为 μ_k，表示为

$$\mu_k = \langle (x - v_1)^k \rangle \quad (k = 0,1,2,\cdots)$$

显然，中心矩与原点矩是有关的，可以由原点矩计算中心矩；反之，当 v_1 为已知时，也可以由中心矩计算原点矩。

设 $\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_m$ 为需估计的参数，则随机变量 x 的 k 阶矩 v_k 为

$$v_k = \langle x^k \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^k \mathrm{d}f(x,\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_m)$$

若样本 $(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 的经验分布函数为 $f_n(x)$，则其 k 阶矩为

$$v_k = \langle x^k \rangle \int_{-\infty}^{\infty} f_n(x) \tag{1.53}$$

由于 v_k 是 $\theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_m$ 的函数，而上式的右边可以由样本值求得，这样令 $k = 1,2,\cdots,m$，就可以由上式得到 m 个方程，解之得到 m 个参数估计值，即参数 $\theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_m$ 的估计值。这种求参数估计量的方法称为矩法，最简单的应用就是利用样本的各个阶矩（或中心阶矩）去估计总体的各个阶。例如，用样本平均值（样本的一阶矩）估计总体的数学期望，而用样本方差（样本的二阶矩）估计总体的方差，即

$$\mu = \overline{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \quad \sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \overline{x})^2}{n} \tag{1.54}$$

2．极大似然法

当总体的分布已知时，常用极大似然法来做参数估计。设总体的概率密度函数为 $f(x;\theta_1,\theta_2\cdots,\theta_m)$，简写为 $f(x;\theta)$，则样本 $(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 落在它的邻域范围内的概率为

$$\prod f(x_i;\theta)\,\mathrm{d}x_i = \left[\prod f(x_i;\theta)\right]\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_n$$

该值的大小与 θ 的取值有关，当 x_i、$\mathrm{d}x_i$ 固定时，待估计参数 θ_i 的估计量 $\hat{\theta}_i$ 是使 $\prod f(x_i;\theta)$ 极大的 θ 值，我们定义 $L(\theta)$ 为参数 $\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_m$ 的似然函数，即

$$L(\theta) = \prod f(x_i;\theta)$$

因此，可由下列方程定出估计量 $\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\cdots,\hat{\theta}_m$：

$$\frac{\partial L}{\partial \theta_i} = 0 \quad (1 \leqslant i \leqslant m)$$

这种方法称为极大似然法。当总体分布为离散型时，似然函数的定义为

$$L(\theta)=\prod p(x_i,\theta)$$

【例】 设样本（$x_1,x_2,\cdots,x_n$）服从正态分布 $N(\mu,\sigma^2)$，试用极大似然法求总体参数 μ、σ^2 的估计量。

解：似然函数 $L(\mu,\sigma^2)$ 为

$$L(\mu,\sigma^2)=\prod_{i=1}^{n}\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{n}{2}}\frac{1}{\sigma^n}\exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2\right]$$

上式取对数后，得

$$\ln L(\mu,\sigma^2)=\frac{n}{2}\ln\frac{1}{2\pi}-\frac{n}{2}\ln\sigma^2-\frac{1}{2\sigma^2}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2$$

这一似然函数有两个参数 μ、σ^2，因此有

$$\frac{\partial\ln L(\mu,\sigma^2)}{\partial\mu}=\frac{1}{\sigma^2}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)=0$$

$$\frac{\partial\ln L(\mu,\sigma^2)}{\partial\sigma^2}=-\frac{n}{2\sigma^2}+\frac{1}{2\sigma^4}\sum(x_i-\mu)^2=0$$

解得

$$\hat{\mu}=\overline{x}=\frac{\sum x_i}{n},\quad \hat{\sigma}^2=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2$$

所以，服从正态分布时，极大似然法与矩法求得的总体参数 μ、σ^2 的估计量相同。

由于总体参数 θ 的估计量 $\hat{\theta}=\hat{\theta}(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 是样本的函数，因此估计量是一个随机变量，它随着样本观察值的不同而不同。当然，对同一物理量进行了 n 组测量（即有 n 个样本）后所得的 n 个估计值，应该在待估的总体参数附近摆动，而不再具有系统的偏差。也就是说，要求估计量 $\hat{\theta}$ 的数学期望等于待估的参数的真值，这样的估计量称为无偏估计量，即

$$\langle\hat{\theta}\rangle=\theta \tag{1.55}$$

【例】 检验用极大似然法所得的总体参数 μ、σ^2 的估计量是否为无偏估计量。

解：

$$\langle\hat{x}\rangle=\frac{1}{n}\langle x_1+\cdots+x_n\rangle$$

$$=\frac{1}{n}[\langle x_1\rangle+\cdots+\langle x_n\rangle]$$

$$=\langle x\rangle=\mu$$

所以，$\overline{x}$ 是 μ 的无偏估计量。

由于

$$
\begin{aligned}
\langle\hat{\sigma}^2\rangle &= \frac{1}{n}\left\langle\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2\right\rangle \\
&= \frac{1}{n}\left\langle\sum_{i=1}^{n}[(x_i-\mu)-(\overline{x}-\mu)]^2\right\rangle \\
&= \frac{1}{n}\left\langle\sum_{i=1}^{n}[(x_i-\mu)^2-2\sum_{i=1}^{n}(\overline{x}-\mu)(x_i-\mu)+n(\overline{x}-\mu)^2]\right\rangle \\
&= \frac{1}{n}\left\langle\sum_{i=1}^{n}\langle(x_i-\mu)^2\rangle-n\langle(\overline{x}-\mu)^2\rangle\right\rangle \\
&= \frac{1}{n}[n\sigma^2-n\langle(\overline{x}-\mu)^2\rangle] \\
&= \sigma^2-\langle(\overline{x}-\mu)^2\rangle \\
&= \sigma^2-\frac{\sigma^2}{n} \\
&= \frac{n-1}{n}\sigma^2
\end{aligned}
$$

所以，$\hat{\sigma}^2$ 不是 σ^2 的无偏估计量，而是一个有偏估计量，σ^2 的无偏估计量 s^2 应为

$$s^2=\frac{n}{n-1}\hat{\sigma}^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2$$

除了上述两种点估计方法外，还有最小二乘法和 χ^2 最小法等点估计法。

1.3.2　区间估计

当我们需要知道点估计量的可信度时，就需要对参数做区间估计。即构造两个统计量 $\hat{\theta}_1$ 和 $\hat{\theta}_2$，用区间 $[\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2]$ 来估计 θ 可能取值的范围，这一区间称为置信区间，它包含有参数 θ 值的概率称为置信度（或置信水平）。

（1）σ^2 已知

如果测量值服从正态分布，并且有长期积累的数据，那么可以认为 σ^2 是已知的。这时，设测量一次的结果为 x，在不考虑 B 类不确定度①分量的前提下，有

$$\mu=x\pm\sigma$$

因为已知 $[\mu+\sigma,\mu-\sigma]$ 区间包含随机变量 x 的概率为 68.3%，或

$$P(\mu-\sigma\leqslant x\leqslant\mu+\sigma)=68.3\%$$

将上式括号内的不等式移项后得

$$P(x-\sigma\leqslant\mu\leqslant x+\sigma)=68.3\%$$

所以式 $\mu=x\pm\sigma$ 表明，$[x-\sigma,x+\sigma]$ 区间包含真值 μ 的概率为 68.3%。

① 误差有两个来源：一个是随机误差（或称 A 类误差），一个是系统误差（或称 B 类误差）。随机误差无规律、会影响测量的可信度，本书中讨论的为这类误差。系统误差是由测量工具问题、研究人员问题等造成，永远往一个方向偏差。一般采取等时测量法，对称测量等方法来减小 B 类误差。

置信水平一般都用式 $\mu = x \pm \sigma$ 表示，有时根据需要也可用

$$\mu = x \pm 2\sigma \quad (\xi = 0.954)$$

或

$$\mu = x \pm 3\sigma \quad (\xi = 0.997)$$

来表示。当然还可以根据制订的置信水平ξ，由正态分布表查得相应的置信区间。

如果在σ^2已知的条件下，对某一物理量测量了n次，得到$x_1, x_2, \cdots, x_n$，由于x服从$N(\mu, \sigma^2)$的正态分布，所以$\overline{x}$服从$N\left(\mu, \frac{\sigma^2}{n}\right)$的正态分布。做如下的变换：

$$\mu = \frac{\overline{x} - \mu}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}} \tag{1.56}$$

可得到μ的概率分布为标准正态分布，从而可求得包含μ的概率为 68.3%的置信区间$\left[\overline{x} - \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \overline{x} + \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right]$，即得到

$$\mu = \overline{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{1.57}$$

同样，也可用如下方式表示：

$$\mu = \overline{x} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\xi = 0.954) \quad 或 \quad \mu = \overline{x} \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\xi = 0.997)$$

利用上述方式表示时，要标明置信水平ξ及样本容量n的值。

（2）σ^2未知

通常情况下，σ^2是未知的。假设进行了n次测量，得到平均值$\overline{x}$和样本方差s_x^2，是否可以参照σ^2已知时的式（1.57）得出

$$\mu = \overline{x} \pm \frac{s_x}{\sqrt{n}} \tag{1.58}$$

回答是否定的。根据式（1.49），将式（1.56）右边的σ用s_x代替，则有

$$t = \frac{\overline{x} - \mu}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}} = \frac{\overline{x} - \mu}{s_{\overline{x}}} \tag{1.59}$$

这个量并不服从正态分布，因此不能用正态分布来计算式（1.58）中的区间包含μ的概率。可以证明：由式（1.59）决定的随机变量t服从自由度$\nu = n - 1$的t分布，即

$$p(t, \nu) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\sqrt{\nu\pi}\,\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)^{(\nu+1)/2}} \quad (-\infty < t < \infty) \tag{1.60}$$

随机变量t的期望值和方差分别为

$$\left.\begin{aligned}&\langle t\rangle=0\\&\sigma^2(t)=\frac{\nu}{\nu-2}\quad(\nu>2)\end{aligned}\right\}\tag{1.61}$$

t 分布是与 y 轴对称的，自由度越大，曲线越陡，即随机变量越集中；当自由度 $\nu\to\infty$ 时，t 分布就完全和标准正态分布重合了。

因此，通常情况下必须用 t 分布来计算制订置信水平下的置信区间（参见附表 7 t 分布的分位值表）。

图 1.5 给出了自由度为 n–1 的 t 分布，置信区间 $[-t_{1-\alpha/2},t_{1-\alpha/2}]$ 包含统计量 t 的概率为 ξ，即

$$P(-t_{1-\alpha/2}\leqslant t\leqslant t_{1-\alpha/2})=\xi$$

将式（1.59）代入上式得

$$P\left(-t_{1-\alpha/2}\leqslant\frac{\overline{x}-\mu}{s_x/\sqrt{n}}\leqslant t_{1-\alpha/2}\right)=\xi$$

将括号内的不等式进行移项，得

$$P\left(\overline{x}-t_{1-\alpha/2}\frac{s_x}{\sqrt{n}}\leqslant\mu\leqslant\overline{x}+t_{1-\alpha/2}\frac{s_x}{\sqrt{n}}\right)=\xi\tag{1.62}$$

式（1.62）表明置信区间 $\left[\overline{x}-t_{1-\alpha/2}\frac{s_x}{\sqrt{n}},\ \overline{x}+t_{1-\alpha/2}\frac{s_x}{\sqrt{n}}\right]$ 包含真值 μ 的概率为 ξ，因此实验结果可以表示为

$$\mu=\overline{x}\pm t_{1-\alpha/2}\frac{s_x}{\sqrt{n}}\qquad(\xi=1-\alpha)\tag{1.63}$$

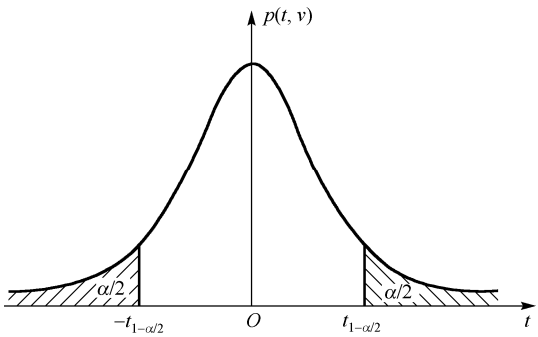


图 1.5　t 分布的置信水平和置信区间

可以由 t 分布表查得置信水平 ξ 下的 $t_{1-\alpha/2}$ 值，ξ 与 α 的关系如下：

$$\xi=1-\alpha$$

表 1.1 列出了在置信水平 $\xi=0.683$ 时对应于各种自由度的 $t_{1-\alpha/2}$ 值。

表 1.1　$\xi=0.683$，$\alpha=1-\xi=0.317$ 时的 $\nu\sim t_{1-\alpha/2}$ 表

自由度 ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	40	∞
$t_{1-\alpha/2}$	1.84	1.32	1.20	1.14	1.11	1.09	1.08	1.07	1.06	1.05	1.04	1.03	1.02	1.01	1.00

由表 1.1 可见，当自由度较小（即在测量次数少，例如 $\nu\leqslant5$）时，$t_{1-\alpha/2}$ 比 1 大 10%以上。

所以，在样本容量较小时，一定要使用 t 分布来计算置信区间。当样本容量较大时，$t_{1-\alpha/2}$ 趋近于 1，这时 t 分布趋向标准正态分布，就能直接用 $s_{\bar{x}}$ 代替 σ_x。

1.4 测量数据的合理性检验

人们认识一个物理现象，往往需要经过反复的观测和提出各种模型来解释这一现象，直到能完满地解释为止。虽然所提出的模型是正确的，但由于测量值存在随机误差，用实验数据来检验时不可能与理论结果完全一致，那么应该怎样来判断理论与实验结果的一致性呢？这就需要用概率论中的假设检验的方法。另外，用两种不同的测量方法测量同一个物理量，不可能得到完全相同的结果，尤其当两种测量方法有不同的测量精度时，更是如此。这也要用到假设检验，在这里只讨论两种最常用的检验方法：参数的显著性检验和概率分布的检验（χ^2 皮尔逊检验）。

1.4.1 参数的显著性检验

由于测量值的随机性，实验结果与总体期望值或理论值是不完全一致的。当总体期望值或理论值已知时，如何判断实验结果是否与它们一致？这就需要进行假设检验：检验实验结果是否与理论值一致，即验证了理论还是证明理论不完善；也可以检验两种不同的测量方法的一致性，或比较它们的方差的大小。这些都需要进行假设检验，有的需要检验期望值，有的需要检验方差。当随机变量的概率（密度）函数已知时，用测量值检验是否与它的概率（密度）函数的参数一致，统称为参数的显著性检验。

设 n 次测量值为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$，现需要检验这一组数据的平均值与总体期望值 μ_0 是否一致，或它的样本方差是否与总体方差 σ_0^2 相符。检验步骤如下：

（1）提出假设 $\mu = \mu_0$（或 $\sigma^2 = \sigma_0^2$），记为

$$H_0 : \mu = \mu_0$$

H_0 称为原假设，有时还需要增加一个备择假设 H_1，即

$$H_1 : \mu \neq \mu_0 \quad 或 \quad \mu > \mu_0$$

其中 μ_0、σ_0^2 是根据理论或前人积累的数据得出的确定值。

（2）为了使实验值能与 μ_0（或 σ_0^2）相比较，先要确定一个检验统计量。常用的检验统计量有：

① 已知σ，检验期望值，原假设为 $H_0 : \mu = \mu_0$，使用的检验统计量为

$$\mu = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma / \sqrt{n}}$$

② 未知σ，检验期望值，原假设为 $H_0 : \mu = \mu_0$，使用的检验统计量为

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s_x / \sqrt{n}}$$

③ 检验方差，原假设为 $H_0 : \sigma^2 = \sigma_0^2$，使用的检验统计量为

$$\chi^2 = (n-1)\frac{s_x^2}{\sigma_0^2}$$

上述的几个检验统计量都有一个明确的概率分布，可以算出该统计量的置信区间，并做出假设是否成立的判断。

如果用两种实验方法，或采用相同的实验方法但是试验者不同或使用设备不同，将得到不同的实验结果：$\bar{x} \pm \sigma_z$ 与 $\bar{y} \pm \sigma_y$。那么，如何验证这两个实验结果的一致性？这时可以使用如下检验统计量：

$$z = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{(\sigma_x)^2 + (\sigma_y)^2}}$$

可以认为它服从标准正态分布。

（3）为了检验原假设是否成立，需要选定一个显著水平α，以便根据统计量的概率密度函数确定拒绝域 R。如图 1.6 所示，λ 为检验统计量，θ 为被检验的参数（例如μ、σ^2 等）。若检验统计量λ 落入拒绝域，即$\lambda > \lambda_c$（λ_c 是拒绝域的临界值），则认为原假设不能成立；否则，就接受原假设。

参数θ 取不同值时，对应的概率（密度）函数曲线也是不同的，如图 1.6 所示。原假设成立时，即 $\theta = \theta_0$，概率（密度）函数曲线进入拒绝域的概率称为显著水平α，而β 则是 $\theta = \theta_1$ 时的概率密度曲线 $p(\lambda, \theta_1)$ 进入非拒绝域的概率。

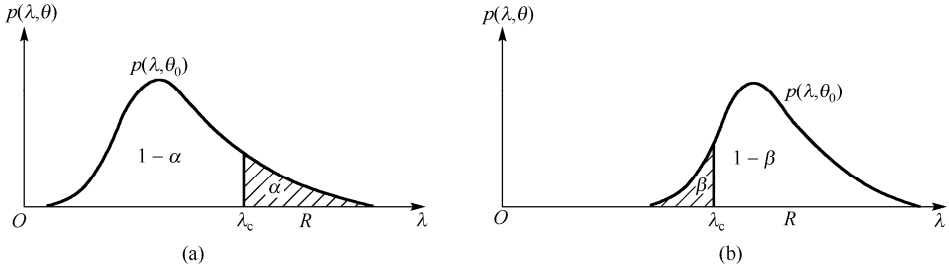


图 1.6　参数θ 不同时对应的概率密度函数曲线

常用的显著水平为 $\alpha = 0.05$，即$\lambda > \lambda_c$ 的概率为 5%。由实验结果和相应的总体量计算得出的检验统计量λ 正好落入这一区域内，我们就认为这一事件的发生是由 θ_0 的原假设不正确导致的，因此否定原假设，这与认为小概率事件为不可能事件是一致的，这就是假设检验的基本思想。

从上述讨论可知，做出否定原假设的结论是存在一定风险的。如果原假设成立，也有α 的概率使检验统计量λ 落入拒绝域，从而犯了弃真的错误，这称为第一类错误。为了减少弃真错误，应将α 取得小一些。

如果统计量$\lambda < \lambda_c$，则接受原假设，但这时也可能犯存伪的错误。如果参数 $\theta = \theta_1$，就有 β 的概率使检验统计量 λ 落入非拒绝域，从而接受原假设，这称为第二类错误。

一般情况下，α 越小，β 就越大，当然 β 的大小还与统计量的实际值和参数 θ_1 有关，也和自由度的大小有关。样本容量越大，风险就越小；反之，若用少数几次测量的数据进行假设检验，当然要担负更大的风险。

以上讨论了单侧检验，即拒绝域设在统计量的概率密度曲线的一侧。当被检验的参数有可能大于和小于原假设时，则可进行双侧检验，即把显著水平α 和拒绝域分设在概率密度曲线的两侧，参照单侧检验的步骤和方法进行检验。

1.4.2 概率分布的检验（χ^2 皮尔逊检验）

假设检验的另一个重要分支是随机变量的概率（密度）函数的检验。我们知道实验中的随机变量有的服从正态分布，有的服从泊松分布（例如核衰变数），当然也可能服从其他的分布。当仪器工作不正常或存在其他重大测量误差时，分布将发生变化，因此，对分布规律的检验可以帮助我们判断测量仪器及其他主观条件是否正常，有利于提高测试的可靠性。分布规律的检验方法有很多，常用的是 χ^2 皮尔逊检验法，下面介绍它的原理和检验步骤。

（1）对某一物理量进行 n 次测量，得到样本 $x(=x_1,x_2,\cdots,x_n)$，把测量的数据划分成 m 个区间，划分点为

$$-\infty < x_{(1)} < x_{(2)} < \cdots < x_{(m-1)} < \infty$$

计算样本 x 中落入第 i 个区间的个数，记为 n_i，n_i 称为第 i 个区间的实测频数。这里要求测量次数 n 及频数 n_i 都相当大，通常令 $n>50$，$n_i \geqslant 5$。

（2）假设随机变量的概率（密度）函数为 $f(x,\theta)$，提出原假设为

$$H_0: p(x,\theta) = f(x,\theta)$$

式中，θ 是 k 个待定的参数，即 $\theta=(\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_k)$。

（3）根据样本 $x(=x_1,x_2,\cdots,x_n)$，可以计算 k 个待定参数的估计值，记为 $\hat{\theta}=(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\cdots,\hat{\theta}_k)$，并把 $\hat{\theta}$ 值代入假设的理论分布 $f(x,\theta)$ 中，计算每个区间的理论频数 $E_i(=np_i,p_i)$，即第 i 个区间的概率

$$E_i = np_i = n\int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x,\hat{\theta})\,\mathrm{d}x \quad (i=1,2,\cdots,m)$$

（4）计算皮尔逊 χ^2 量

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n}\frac{(n_i-E_i)^2}{E_i}$$

可以证明：当观察值的个数 $n\to\infty$ 时，皮尔逊 χ^2 量以自由度为 $\nu=m-k-1$ 的 χ^2 分布为它的渐近分布，其中 m 为划分的区间个数，k 为待定参数的个数。皮尔逊 χ^2 量反映了实频数与理论频数的差异。由于它有明确的概率分布，因此用它作为检验统计量是十分合适的。

根据皮尔逊 χ^2 量的要求，各个理论频数 E_i 值必须满足

$$E_i \geqslant 5$$

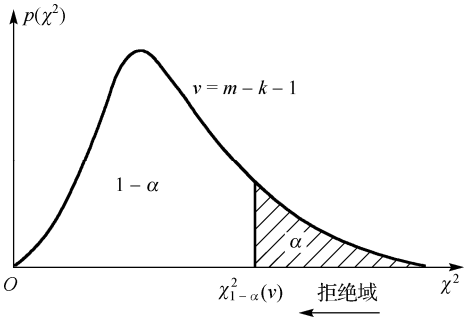


图 1.7 皮尔逊 χ^2 量的拒绝域区间

如果样本容量大且分组数多，则上述要求可以适当放宽些，只要满足 $E_i \geqslant 5$ 的组数不少于分组数 m 的 80%即可（实际检验时，可先按照 $E_i \geqslant 5$ 的要求划分区间）。

（5）对给定的显著水平 α，由 $p(\chi^2)$ 分布表找到 $\nu=m-k-1$ 时，拒绝域的临界值 $\chi^2_{1-\alpha}(\nu)$。如图 1.7 所示，若皮尔逊 χ^2 量落入拒绝域，即

$$\chi^2 \geqslant \chi^2_{1-\alpha}(m-k-1)$$

就可拒绝原假设，即认为实测数据与假定的概率分布显著不符；否则，可接受原假设。

下面以观察放射性实验为例，利用 χ^2 皮尔逊检验法，检验其是否服从泊松分布。

① 设在一定时间间隔 t 内观测放射性物质的粒子数，共观测了 $n=2\,608$ 次，按粒子数从 0～10（含大于 10 的粒子数）分为 m（$m=11$）个区间。

② 假设随机变量的概率（密度）函数为 $f(x,\theta)$，提出原假设为 H_0： $p(x,\theta)=f(x,\theta)$，由于为泊松分布，式中 θ（$\theta=k=1$）只有一个，根据测得值计算该参数

$$\theta=\frac{1}{n}\sum_{i=0}^{10}x_i n_i=\frac{10094}{2068}=3.87$$

将 θ 代入泊松分布中 $p(x,\theta)=f(x,\theta)$，计算各事件 x_i 的概率分布密度，即

$$p_i(\theta)=\frac{\theta^x \mathrm{e}^{-\theta}}{x!}$$

③ 计算每个区间的理论频数 E_i（$E_i=np_i, p_i$），即第 i 个区间的概率和为 $(n_i-np_i)^2$

$$E_i=np_i=n\int_{x_{i-1}}^{x_i}f(x,\hat{\theta})\,\mathrm{d}x\quad(i=1,2,\cdots,m)$$

④ 利用公式 $\chi^2=\sum_{i=1}^{n}\frac{(n_i-E_i)^2}{E_i}$ 计算实测值，得到 $\chi^2=13.049$。

⑤ 给定显著水平 α（$\alpha=0.05$），由 χ^2 皮尔逊检验法实例分布表找到 $\nu=m-k-1=9$，拒绝域的临界值 $\chi^2_{1-\alpha}(\nu)=\chi^2_{1-0.05}(9)=16.919$（见附表 8，$\chi^2$ 分布的分位置表），从而有

$$\chi^2=13.049<16.919$$

所以在 0.05 显著水平下，接受假设，即放射粒子数的分布服从泊松分布。

上述各计算结果，列于表 1.2 中。

表 1.2　χ^2 皮尔逊检验法实例计算结果

粒子数 x_i	观测次数 n_i	理论概率 $p_i=\frac{m^x\mathrm{e}^{-m}}{x!}$	每个区间的理论频数 $E_i(=np_i, p_i)$	(n_i-np_i)	$(n_i-np_i)^2$	$\chi^2=\sum_{i=1}^{n}\frac{(n_i-E_i)^2}{E_i}$
0	57	0.021	54.8	2.2	4.84	0.088
1	203	0.081	211.2	−8.2	67.24	0.318
2	383	0.156	406.8	−23.8	566.44	1.392
3	525	0.201	524.2	0.8	0.64	0.001
4	532	0.195	508.6	23.4	547.56	1.077
5	408	0.151	393.8	14.2	201.64	0.512
6	273	0.097	253.0	20.0	400.00	1.581
7	139	0.054	140.8	−1.8	3.24	0.023
8	45	0.026	67.8	−22.8	519.84	7.667
9	27	0.011	28.7	−1.7	2.89	0.101
≥10	16	0.007	18.3	−2.3	5.29	0.289
总计	n=2608	1.000	—	—	—	13.049

1.5 实验结果的表示与间接测量中的误差传递①

1.5.1 误差与不确定度

物理实验是以测量为基础的，测量可分为直接测量与间接测量，直接测量是指无须对被测的量和其他实测的量进行函数关系的辅助计算而可直接得到被测量值的测量，间接测量是指利用直接测量的量与被测量之间的已知函数关系经过计算从而得到被测量值的测量。根据测量条件的不同，测量分为等精度测量和非等精度测量。测量四要素是指测量对象、测量方法、测量单位和测量不确定度。因此，测量不仅是要获得几个数据，更重要的是要得到测量数据的可信程度，即它的不确定度。下面简单介绍误差的分类，以及测量结果的不确定度的概念与估算方法。

1.5.1.1 误差的分类

测量结果与待测量的实际数值（或称真值）间存在差异，这一差异的大小称为测量结果的误差。待测值的真值是一个理想的概念，一般来说真值是未知的。在实际测量中常用准确度高的实际值来作为约定真值，这样才能计算误差。

误差主要分为系统误差和随机误差。

系统误差是指在同一被测量的多次测量过程中，绝对值和符号保持恒定或以可预知的方式变化的测量误差分量。主要是由仪器本身的缺陷或因没按规定条件使用仪器而引起的误差（又称为仪器误差），或者由于测量所依据的理论公式本身的近似性、实验条件不能达到理论公式的要求，或测量方法所带来的误差（又称为理论误差或方法误差）。

随机误差是指在同一被测量的多次重复测量过程中，绝对值和符号以不可预知的方式变化的测量误差分量。主要是由于实验条件和环境因素无规则地起伏变化，从而引起测量值围绕真值发生涨落的变化。

随机误差的特点：①小误差出现的几率比大误差出现的几率大。②大小相等，符号相反的误差出现的几率相等，即多次测量时随机误差的分布具有抵偿性，故可以取多次测量的平均值来作为被测量的最佳估计值以减小随机误差的影响。③由于随机误差的存在，实验数据会围绕真值有所起伏。对某一次测量，这种起伏是不可预测的，若进行多次测量，就会发现实验数据常满足一定的统计分布规律，可用一定的分布函数来描述。物理实验中遇到的典型分布有正态分布和 t 分布，实验中如果影响测量结果的因素很多、很细微且相互独立，则测量次数无限时，实验数据服从正态分布；当测量次数有限时，实验数据服从 t 分布。

不确定度的概念：①不确定度是指由于测量误差的存在而对被测量值不能确定的程度，表征对被测量的真值所处的量值范围的评定。②不确定度反映了可能存在的误差分布范围，即随机误差分量和未定系统误差分量的联合分布范围。③由于真值的不可知，误差一般是不能计算的，它可正、可负，也可能十分接近零，而不确定度总是不为零的正值，是可以具体评定的。

1.5.1.2 实验结果的表示和不确定度估计方法

（1）对于直接测量结果 $y = x \pm \Delta$（Δ 为不确定度），x 取多次测量值的平均值 $\langle x \rangle = \overline{x} =$

① 见参考文献[4]。

$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$。特殊情况：若存在已定系统误差 x_0 时，取 $x=\overline{x}-x_0$（修正已定系统误差）。

（2）对于不确定度的估计方法，依据国内外规范，通常在物理实验中采用以下的不确定度简化评定方法：

① 总不确定度 Δ 从评定方法上分为两类：A 类分量 Δ_A ——多次重复测量时用统计学方法算出的分量；B 类分量 Δ_B ——用其他方法（非统计学方法）算出的分量。不确定度的详尽表述是列出其全部分量，并注明每一分量的计算方法。A 类分量都用方差的估计值和自由度 ν 表示，必要时还要给出协方差或样本公差。B 类分量应该用一些 u_i^2 项来表示，u_i^2 项可以如同方差一样加以处理，u_i 项则如同标准偏差一样加以处理，必要时协方差应当用相似的方法处理，合成不确定度则用通常合成方差的方法来处理。

② 实际中合成不确定度及其分量要用“标准偏差”的形式，即方和根的形式表示。例如，这两类分量在相同置信概率下用方和根方法合成总不确定度，即

$$\Delta=\sqrt{\Delta_A^2+\Delta_B^2} \tag{1.64}$$

式中，Δ_A 由重复测量时样本标准偏差 s 乘以因子 $t/\sqrt{n}$（相当于样本平均值的标准偏差 $s_{\overline{x}}$ 乘以 $t_p(\nu)$ 因子，p 为置信水平）来求得，即 $\Delta_A=(t/\sqrt{n})s$，表示 t 分布时由于随机误差的影响，真值包含于 $[\,x-\Delta_A, x+\Delta_A\,]$ 的概率约为置信水平（如 $p=95\%$）。s 由贝塞尔公式 $s=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}$ 求出，因子 $t/\sqrt{n}$ 可根据表 1.3 查出。

表 1.3　$t/\sqrt{n}$ 分布表

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	∞
$t_{0.683}/\sqrt{n}$	1.30	0.76	0.60	0.51	0.45	0.41	0.38	0.36	0.34	0.28	0.24	$1.03/\sqrt{n}$
$t_{0.950}/\sqrt{n}$	8.98	2.48	1.59	1.24	1.05	0.93	0.84	0.77	0.72	0.55	0.47	$1.96/\sqrt{n}$

③ B 类不确定度分量不能用统计方法来确定，要根据测量方法、仪器的指标等来合理地估计出各个 B 类分量的误差极限值（称为极限误差），即认为 Δ_B 主要由使用仪器固有的误差特性决定。用 $\pm\Delta_j$ 来表示第 j 个 B 类分量的极限值，它表示在测量中，第 j 个因素使测量值偏离了真值，但在绝大多数情况下，这一偏离不大于 Δ_j，它与正态分布中的 $\overline{x}\pm3\sigma$ 区间包含真值的概率为 99.7%有相似的意义。为了使两类不确定度合成方便，可取 $\Delta_{Bj}=\Delta_j/3$ 为 B 类不确定度分量中的第 j 个不确定度，这样可记为 $\Delta_B=\sum_i\Delta_{Bj}$，于是合成总不确定度可写为

$$\Delta=\sqrt{\Delta_A^2+\Delta_B^2}=\sqrt{(t/\sqrt{n})^2s^2+\sum_i\Delta_{Bj}^2} \tag{1.65}$$

1.5.2　直接测量数据的处理步骤

① 求测量数据列的平均值 $\overline{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$；

② 修正已定系统误差 x_0，得出被测量值 $x=\overline{x}-x_0$；

③ 用贝塞尔公式求样本的标准偏差 $s=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}$；

④ 用样本的标准偏差 s 乘以因子 $t/\sqrt{n}$ 求得 Δ_{A}，即 $\Delta_{\mathrm{A}}=(t/\sqrt{n})s$；

⑤ 根据使用仪器得出 B 类不确定度分量中的第 j 个不确定度 $\Delta_{\mathrm{B}j}=\Delta_j/3$，进而得出 $\Delta_{\mathrm{B}}=\sum_i\Delta_{\mathrm{B}j}$；

⑥ 由式（1.65）合成总不确定度；

⑦ 给出直接测量的最后结果 $y=x\pm\Delta$。

1.5.3 间接测量结果的不确定度合成

在诸多物理问题中，物理量 y 是由它与其他相互独立的物理量 x_i（$i=1,2,\cdots,n$）之间的关系得到的，其函数为

$$y=f(x_1,x_2,\cdots,x_n) \tag{1.66}$$

间接测量量的结果是由各直接测量量的最佳结果代入函数中计算而得到的。直接测量结果的不确定度必然会传递给间接测量结果，这种传递影响的大小也由相应的数学式来反映。

由于各直接测量值的误差 $\Delta_{x_1},\Delta_{x_2},\cdots,\Delta_{x_n}$ 均为很小的量，可将函数 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 按泰勒级数展开，省略高阶次项，则间接测量值的误差可表示为

$$\Delta_y=\frac{\partial f}{\partial x_1}\Delta_{x_1}+\frac{\partial f}{\partial x_2}\Delta_{x_2}+\cdots+\frac{\partial f}{\partial x_n}\Delta_{x_n} \tag{1.67}$$

式（1.67）也可用方差表示，对式（1.66）变量列 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 的期望值 $\langle x_1\rangle,\langle x_2\rangle,\cdots,\langle x_n\rangle$ 附近按泰勒级数展开，如果 y 是 x 的线性函数，则泰勒级数中的二次及二次以上的项都等于零，因此有

$$(y-\langle y\rangle)=\sum_i^n(x_i-\langle x_i\rangle)\left(\frac{\partial f}{x_i}\right)_{x=\langle x\rangle} \tag{1.68}$$

将上式两边平方，再根据方差定义，即 $\sigma^2(x)\equiv\langle(x-\langle x\rangle)^2\rangle$，得到

$$\sigma^2(y)=\sum_{i=1}^n\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2\sigma^2(x_i) \tag{1.69}$$

这就是变量 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 相互独立时常用的误差传递基本公式。函数偏导数 $\frac{\partial f}{\partial x_1},\frac{\partial f}{\partial x_2},\cdots,\frac{\partial f}{\partial x_n}$ 称为传递系数。因而，一个直接测量值的误差对间接测量值的误差既取决于传递系数，也取决于函数的具体形式。由于方差反映了随机变量的离散程度，因此，它的值越大则意味着随机变量 x 在期望值 $\langle x\rangle$ 附近分布得越广，也就是随机值的分布范围越大。

但是，许多物理量 y 与其他物理量 x_i 之间不是简单的线性关系，而是一个非线性函数，如指数、对数、三角函数等。这样，式（1.67）、式（1.68）右边就需加上二次及二次以上的高次项，这时误差传递公式就变得复杂，需要用统计方法来确定随机变量 y 的误差，这里不做进一步讨论。当 x_i 的相对标准偏差不小于 1 时，式（1.67）、式（1.68）还是可用的。

【例】各直接测量量 x_i 的不确定度对间接量 y 的不确定度 Δ_y 和间接量的相对不确定度 $\frac{\Delta_y}{y}$ 的贡献分别为 $\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta_{x_i}$ 和 $\frac{\partial \ln f}{\partial x_i}\Delta_{x_i}$，计算物理量 $x_i(i=1,2,\cdots,n)$ 对 Δ_y 和 $\frac{\Delta_y}{y}$ 的贡献。

解：设间接量 y 与各相互独立的直接量 $x_i(i=1,2,\cdots,n)$ 之间的关系为

$$y=f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$$

由上式对直接量 x_i 求微分得到直接量不确定度对间接量的不确定度 Δ_y 和间接量的相对不确定度 $\frac{\Delta_y}{y}$ 的贡献，其值分别为 $\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta_{x_i}$ 和 $\frac{\partial \ln f}{\partial x_i}\Delta_{x_i}$。

考虑不确定度合成的统计性质，各个量的贡献按方和根形式合成间接量的不确定度，则间接量 y 的总不确定度 Δ_y 或相对不确定度 $\frac{\Delta_y}{y}$ 可由以下方程求得：

$$\Delta_y=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2\Delta^2(x_i)}\qquad\text{（主要适用于和差形式的函数）}$$

相对不确定度为

$$\frac{\Delta_y}{y}=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i}\Delta_{x_i}\right)^2}\qquad\text{（主要适用于积商形式的函数）}$$

表 1.4 列出了一些常用函数不确定度传递公式。

表 1.4　常用函数不确定度传递公式

函数表达式	不确定度传递（合成）公式
$f=x\pm y$	$\Delta_f=\sqrt{(\Delta_x)^2+(\Delta_y)^2}$
$f=x\cdot y$ $f=\frac{x}{y}$	$\frac{\Delta_f}{f}=\sqrt{\left(\frac{\Delta_f}{x}\right)^2+\left(\frac{\Delta_f}{x}\right)^2}$
$f=x^m\cdot y^n$	$\frac{\Delta_f}{f}=\sqrt{\left(m\frac{\Delta_x}{x}\right)^2+\left(n\frac{\Delta_y}{y}\right)^2}$

间接测量量的不确定度合成步骤如下：

① 写出（或求出）各直接测量量 x_i（$i=1,2,\cdots,n$）的不确定度 Δ_{x_i}；

② 依据关系式 $y=f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 求出 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 或 $\frac{\partial \ln f}{\partial x_i}$；

③ 用 $\Delta_y=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2\Delta^2(x_i)}$ 或 $\frac{\Delta_y}{y}=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i}\Delta_{x_i}\right)^2}$ 求出 Δ_y 或 $\frac{\Delta_y}{y}$；

④ 完整表示出 $y=y_0\pm\Delta$ 的值。

【例】 已知金属环的外径 $D_2=(3.600\pm0.004)\,\text{cm}$，内径 $D_1=(2.880\pm0.004)\,\text{cm}$，高度 $h=(2.575\pm0.004)\,\text{cm}$，求环的体积 V 和不确定度 Δ_y。

解：环体积为

$$V=\pi\left[\left(\frac{D_2}{2}\right)^2-\left(\frac{D_1}{2}\right)^2\right]h$$

环体积的对数及其微分式为

$$\ln V=\ln\frac{\pi}{4}+\ln(D_2^2-D_1^2)+\ln h$$

$$\frac{\partial\ln V}{\partial D_2}=\frac{2D_2}{D_2^2-D_1^2},\quad \frac{\partial\ln V}{D_1^2}=-\frac{2D_1}{D_2^2-D_1^2},\quad \frac{\partial\ln V}{\partial h}=\frac{1}{h}$$

代入方和根合成公式，并将各已知量代入（注意：$\Delta_{D_2}=\Delta_{D_1}=\Delta_h=0.004$），则有

$$\frac{\Delta_V}{V}=\sqrt{\left(\frac{2D_2}{D_2^2-D_1^2}\Delta_{D_2}\right)^2+\left(\frac{2D_1}{D_2^2-D_1^2}\Delta_{D_1}\right)^2+\left(\frac{\Delta_h}{h}\right)^2}=0.81\%$$

由此得

$$\Delta_V=V\cdot\frac{\Delta_V}{V}=9.436\times0.81\%\approx0.08\ \mathrm{cm}^3$$

因此，环体积为

$$V=(9.44\pm0.08)\ \mathrm{cm}^3$$

1.6 曲线拟合

1.6.1 最小二乘法和数据曲线拟合

在实验或统计研究中，常需要根据一组测定的数据[如 n 个点 (x_i,y_i)]求得自变量 x 和因变量 y 的一个近似解析表达式 $y=\varphi(x)$ 。这就是由给定的 n 个点 $(x_i,y_i)(i=1,2,\cdots,n)$ 求数据拟合的问题。数据拟合法不要求曲线通过所有实验点 (x_i,y_i)，而是根据这些数据之间的相关关系，用其他方法给出它们之间合适的数学公式，确定一条近似曲线，以反映给定数据的一般趋势。为了引出解决该问题的方法，下面以测定纤维物质的强度与其拉伸倍数实验数据的散点图为例。

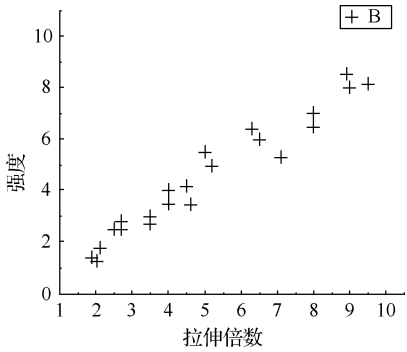


图 1.8 纤维物质的强度与其拉伸倍数实验数据的散点图①

从图 1.8 可看出，变量 y（强度）随 x（拉伸倍数）的增加而增大，它们之间大致成线性关系。因此，自然地想到用一条直线来表示两者之间的关系，假设为

$$y=a+bx \tag{1.70}$$

这时各坐标值大致满足方程组：

① 该数据摘自参考文献[5]。

$$\left.\begin{array}{c} a+1.9b=1.4 \\ a+2b=1.3 \\ \vdots \\ a+10b=8.1 \end{array}\right\} \tag{1.71}$$

但如何选择参数 a、b 使得方程与实际情况较为符合？简单的方法是：在式（1.71）中任意找出两个方程，解出参数 a、b。但这就产生一个问题，当选择不同的两个方程时，所得到的参数值不相同，这说明“解”不唯一，而且这样确定的直线一般不可能全部通过实验点，反映出式（1.71）是一个矛盾方程组。同时也使我们联想到，在“解”不唯一的情况下，所有直线中选取哪一条直线最佳呢？这就必须先给出一个“最佳”的标准。

如果用某种方法把 a、b 确定下来，这时有了 x，自然就可算出 y 值，假设这种关系记为 $y_i^*=a+bx_i$。当然这样得到的 y_i^* 与 y_i 不一定相同，把两个数字之差记为

$$\delta_i=y_i-y_i^*=y_i-a-bx_i \tag{1.72}$$

式中，δ_i 称为误差。当原始数据给定以后，误差仅取决于 a、b 的选取。因此，将误差的大小作为衡量 a、b 好坏的主要标志。可以有许多种方法来确定“最佳”的参数，常用的方法是最小二乘法，也就是使误差的平方和达到最小，即要求

$$\varphi=\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2 \tag{1.73}$$

为最小。这个原理符合一般的想法，因为误差都是实数，所以它们的平方和是正数，只有要求这些正数的和尽可能地小，才能保证这些误差的绝对值尽可能地小。在数学上，φ 的最小值也称为方程组式（1.71）的最小二乘解。将式（1.72）代入式（1.73）中，令

$$\varphi(a,b)=\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2=\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)^2 \tag{1.74}$$

接着求 φ 对 a、b 的偏微商，再使一阶偏微商为零，由此得到 a、b 应满足以下方程组：

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial\varphi}{\partial a}=-2\sum\limits_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)=0 \\ \dfrac{\partial\varphi}{\partial b}=-2\sum\limits_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)x_i=0 \end{array}\right\} \tag{1.75}$$

式（1.75）的这两个方程称为式（1.71）的正规方程组，解这个方程组便可找出 a、b 的最佳值，即找到了最佳拟合直线 $y_i^*=a+bx_i$。

上述直线拟合是曲线拟合的特例，对一般情况，误差 δ_i（也称残差）应写为

$$\delta_i=y_i-y_i^*=y_i-f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n) \tag{1.76}$$

根据最小二乘原理，参数 $C_1,C_2,\cdots,C_n$ 的最佳值应使误差的平方和 φ 为最小，即

$$\varphi=\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2=\sum_{i=1}^{n}[y_i-f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n)]^2\to\min \tag{1.77}$$

因而令 φ 对各参数的一阶偏微商为零，由此得到 n 个联立的正规方程

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\varphi}{\partial C_1}&=\sum_{i=1}^{n}[y_i-f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n)]\left[\frac{\partial f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n)}{\partial C_1}\right]=0\\&\vdots\\\frac{\partial\varphi}{\partial C_n}&=\sum_{i=1}^{n}[y_i-f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n)]\left[\frac{\partial f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n)}{\partial C_n}\right]=0\end{aligned}\right\}\tag{1.78}$$

$C_1,C_2,\cdots,C_n$ 是正规方程的解。

将上面的计算方法归纳如下：

（1）由观测数据表中的数值点画出函数粗略图形——散点图；

（2）从粗略图形中确定近似公式的函数类 P，$\varphi(x)\in P$；

（3）利用最小二乘原理，即 $\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2=\sum_{i=1}^{n}[y_i-\varphi(x_i)]^2$ 为最小，写出正规方程来确定函数中的未知参数。

这一方法称为数据拟合法，所得 $y=\varphi(x)$ [一般情况 $y=f(x_i,C_1,C_2,\cdots,C_n)$]称为拟合曲线；$\varphi(x)$ 是线性函数时，称为拟合直线，如上例所述。

下面对曲线拟合补充一点说明，在许多实际问题中，变量之间的内在关系并不像图 1.8 所示那样有清晰的变化趋势，因而变量 x、y 之间的函数关系就不清楚。在这种情况下，要根据理论分析的结果和测量变化的趋势，推测和选择函数的形式。至于能否选择线性函数形式，可通过如下相关系数 r 来判断：

$$r=\frac{I_{xy}}{\sqrt{I_{xx}I_{yy}}}\tag{1.79}$$

式中，$I_{xx}=\sum_i(x_i-\overline{x})^2$，$I_{xy}=\sum_i(x_i-\overline{x})(y_i-\overline{y}_i)$，$I_{yy}=\sum_i(y_i-\overline{y})^2$。可以证明，当 x 与 y 完全不相关时，$r=0$；当 r 的绝对值接近于 1 时，说明 x、y 之间的关系接近于线性；如果 r 的绝对值远小于 1 时，则说明 x、y 之间不存在线性关系，这时进行直线拟合无意义。

1.6.2 线性与非线性曲线拟合

在实际问题中，变量之间的关系并不像前面说的那样简单地成线性关系，例如

$$f=a\sin bx$$

$$f=a_1\exp\left[\frac{(x-a_2)^2}{a_3}\right][1+a_4(x-a_2)^4+a_5(x-a_2)^{1/2}]$$

拟合这类函数的方法统称为非线性拟合。对许多非线性函数关系，可经过适当的变换，化为直线关系。例如，原来函数关系是

$$f(y')=a+bg(x')$$

如令 $x=g(x')$，$y=f(y')$，则经变化后得到

$$y=a+bx$$

的形式，于是非线性问题就转化为线性问题。

【例】 求一个经验函数形如

$$y = a\mathrm{e}^{bx} \quad （a、b 为常数）$$

的公式，使它与表 1.5 中的数据相拟合。

表 1.5　拟合数据

x	1	2	3	4	5	6	7	8
y	15.3	20.5	27.4	36.6	49.1	65.6	87.8	117.6

解：先对此经验公式两边取对数，有

$$\lg y = \lg a + bx\lg \mathrm{e}$$

令 $u = \lg y$， $A = \lg a$， $B = b\lg \mathrm{e}$，则有

$$u = A + Bx$$

对于 u 和 x，可以用前面的方法列出关系 $u = A + Bx$ 数据列，如表 1.6 所示。

表 1.6　关系 $u = A + Bx$ 的散点数据列

x	y	u	xu	x^2
1	15.3	1.1847	1.1847	1
2	20.5	1.3118	2.6236	4
3	27.4	1.4378	4.3134	9
4	36.6	1.5635	6.2540	16
5	49.1	1.6911	8.4555	25
6	65.6	1.8169	10.9014	36
7	87.8	1.9435	13.6045	49
8	117.6	2.0704	16.5632	64
∑36		13.0197	63.9003	204

利用数据表 1.6 可直接按式（1.71）写出正规方程组

$$\begin{cases} 8A + 36B = 13.0197 \\ 36A + 204B = 63.9003 \end{cases}$$

解方程组得 $A = 1.0583$， $B = 0.1265$，再算出 $a = 11.44$， $b = 0.2913$，得出经验公式

$$y = 11.44\mathrm{e}^{0.2913x}$$

由上述例子可见，对非线性函数关系，可经过适当的变换化为直线关系。但值得注意的是，并非所有曲线都能做到这一点，如抛物线

$$y = a + bx + cx^2 \tag{1.80}$$

它不能通过变量变换成直线，不过对参数 a、b、c 而言它是线性的。例如，对式（1.80），令 $x_1 = x$，$x_2 = x^2$，则式（1.80）就化为含两个自变量的线性方程：$y = a + bx_1 + cx_2$。这样就将抛物线拟合的问题化为两个自变量的数据拟合。一般地，用一个 m 次多项式

$$y = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots + a_m z^m \tag{1.81}$$

做数据拟合，可通过类似变化成多变量的数据拟合问题。例如，令 $x_1 = z$，$x_2 = z^2$，…，$x_m = z^m$，则式（1.81）可以写成

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_mx_m$$

这样就可以用多变量拟合的办法来处理了。

1.6.3 多变量数据拟合

若影响变量 y 的因素不止一个，而是多个（例如有 k 个因素 $x_1, x_2, \cdots, x_k$），这时取 n 次实验测量（一般 $n > k$），如果选择近似方程为

$$y^* = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_kx_k \tag{1.82}$$

和前面一样，将数据代入后得到一个矛盾方程组，因此用最小二乘原理来确定方程式（1.82）中的全部系数。令

$$\begin{aligned}\varphi(a_0, a_1, \cdots, a_k) &= \sum_{i=1}^{n}(y_i - y_i^*)^2 \\ &= \sum_{i=1}^{n}(y_i - a_0 + a_1x_{1i} + a_2x_{2i} + \cdots + a_kx_{ki})^2\end{aligned} \tag{1.83}$$

要使 $\varphi(a_0, a_1, \cdots, a_k)$ 达到极小，对式（1.83）求偏微商，并令其等于零，有

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\varphi}{\partial a_0} &= -2\sum_{i=1}^{n}(y_i - a_0 + a_1x_{1i} + a_2x_{2i} + \cdots + a_kx_{ki}) = 0 \\ \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} &= -2\sum_{i=1}^{n}(y_i - a_0 + a_1x_{1i} + a_2x_{2i} + \cdots + a_kx_{ki})x_{1i} = 0 \\ &\vdots \\ \frac{\partial\varphi}{\partial a_k} &= -2\sum_{i=1}^{n}(y_i - a_0 + a_1x_{1i} + a_2x_{2i} + \cdots + a_kx_{ki})x_{ii} = 0\end{aligned}\right\}$$

即

$$\left.\begin{aligned}&Na_0 + \sum_{i=1}^{n}a_1x_{1i} + \sum_{i=1}^{n}a_2x_{2i} + \cdots + \sum_{i=1}^{n}a_kx_{ki} = \sum_{i=1}^{n}y_i \\ &\sum_{i=1}^{n}a_0x_{1i} + \sum_{i=1}^{n}a_1x_{1i}^2 + \sum_{i=1}^{n}a_2x_{1i}x_{2i} + \cdots + \sum_{i=1}^{n}a_kx_{1i}x_{ki} = \sum_{i=1}^{n}x_{1i}y_1 \\ &\vdots \\ &\sum_{i=1}^{n}a_0x_{ki} + \sum_{i=1}^{n}a_1x_{1i}x_{ki} + \sum_{i=1}^{n}a_2x_{2i}x_{ki} + \cdots + \sum_{i=1}^{n}a_kx_{ki}^2 = \sum_{i=1}^{n}x_{ki}y_i\end{aligned}\right\} \tag{1.84}$$

这是正规方程组，也可化简整理得到如下形式：

$$\left.\begin{aligned}&l_{11}a_1 + l_{12}a_2 + \cdots + l_{1k}a_k = l_{1y} \\ &l_{21}a_1 + l_{22}a_2 + \cdots + l_{2k}a_k = l_{2y} \\ &\vdots \\ &l_{k1}a_1 + l_{k2}a_2 + \cdots + l_{kk}a_k = l_{ky}\end{aligned}\right\} \tag{1.85}$$

$$a_0 = \overline{y} - a_1\overline{x}_1 - a_2\overline{x}_2 - \cdots - a_k\overline{x}_k \tag{1.86}$$

其中，

$$\left.\begin{aligned} l_{ij} = l_{ji} &= \sum_{m=1}^{n} x_{im}x_{jm} - \frac{1}{N}\left(\sum_{m=1}^{n} x_{im}\right)\left(\sum_{m=1}^{n} x_{jm}\right) \\ l_{iy} &= \sum_{m=1}^{n} y_m y_{jm} - \frac{1}{N}\left(\sum_{m=1}^{n} x_{im}\right)\left(\sum_{m=1}^{n} y_m\right) \\ &(i = 1,2,\cdots,k;\quad j = 1,2,\cdots,k) \end{aligned}\right\} \tag{1.87}$$

$$\overline{y} = \frac{1}{n}\sum_{m=1}^{n} y_m,\quad \overline{x}_i = \frac{1}{n}\sum_{m=1}^{n} x_{imm},\quad i = 1,2,\cdots,k \tag{1.88}$$

解方程组（1.85）即可求得 $a_i(i = 1,2,\cdots,k)$，再由式（1.86）计算出 a_0，从而得到全部系数。

多项式数据拟合有其特殊的重要性，因为任何连续函数，至少在一个较小的邻域内可以用多项式任意逼近。因此，在许多实际问题中，可以不问 y 与其他各种因素的确切关系如何，而用多项式进行拟合。

目前，利用计算机可以高速反复地进行迭代运算来进行非线性拟合，但拟合一些复杂的曲线，计算机往往也要花较长时间，因而研究如何在多维参数空间中更快速而准确地找到目标函数的极小值的位置，已是当今学科发展的一项新课题。

第2章　原 子 物 理

原子的重要特征之一是它具有电子自旋，从而引起能级劈裂，产生光谱的精细结构与超精细结构。在外磁场作用下，能级的劈裂并产生塞曼效应是原子空间量子化、自旋存在的重要论据。在这里我们将通过塞曼效应与光抽运加深对原子能级结构的理解；学习产生塞曼效应的实验方法；学习利用塞曼能级跃迁的偏振特性实现粒子数反转分布；观察量子跃迁；学习光谱技术。

关于原子的能级结构在原子物理学的课程中已经详细讲过，但由于近代物理实验的很多项目中都需要这方面的知识，因此本章将对有关知识做简要回顾，便于读者查阅和更好地理解实验内容，同时也可作为其他有关实验的参考。

2.1　单原子的轨道角动量、自旋角动量、能级的精细结构

2.1.1　轨道角动量与轨道磁矩

当原子处于外磁场 $\boldsymbol{B}$ 时，轨道角动量 $\boldsymbol{P}_l$ 垂直于轨道平面，轨道平面相对于磁场 $\boldsymbol{B}$ 的夹角决定了轨道平面的方向。在单电子原子中，核与电子相互作用的静势对核具有球对称性，并具有转动不变性。存在角动量的本征态，用角量子数 l 表征。轨道角动量 $\boldsymbol{P}_l$ 与 $\boldsymbol{l}$ 的关系由量子力学给出，为

$$P_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad 或 \quad \boldsymbol{P}_l = \hbar \boldsymbol{l} \quad [l = 0,1,2,\cdots,(n-1)] \tag{2.1}$$

$\boldsymbol{P}_l$ 沿 $Z(\boldsymbol{B})$ 方向的投影 $(\boldsymbol{P}_l)_Z$ 用磁量子数 m_l 表示为

$$P_Z \equiv (\boldsymbol{P}_l)_Z = m_l\hbar \quad (m_l = 0,\pm1,\cdots,\pm l) \tag{2.2}$$

式中，$\boldsymbol{l}$ 代表一个矢量，它的方向就是相应轨道角动量的方向，大小等于 $\sqrt{l(l+1)}$ 。由此可以看出，$\boldsymbol{l}$ 代表以 $\hbar$ 为单位的轨道角动量，它的 Z 分量等于磁量子数 m_l，最大分量为 l。

从经典电磁学角度来看，电荷 q 以角频率 ω（或周期 T）沿圆形轨道运动，等效于一个半径为 r 的小电流环，它具有磁矩 μ_l，其数值可由电磁理论求出，若用 SI 单位，则表示为

$$\mu_l = (q/T)A$$

式中，A 是半径为 r 的圆形电流圈所围的面积 πr^2；q/T 为等效电流。在圆形轨道运动中 r 与 v 垂直，轨道磁矩写成

$$\mu_l = q(\pi r^2/T) = (q/2)r(2\pi r/T) = (q/2)(rv)$$

若用矢量表示则为

$$\boldsymbol{\mu}_l = (q/2m)(m\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}) \tag{2.3}$$

由经典力学可知，电子在有心力场中运动，角动量 $\boldsymbol{P}_l$ 守恒，并可表示为

$$\boldsymbol{P}_l = m\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v} \tag{2.4}$$

比较式（2.3）和式（2.4），得到

$$\boldsymbol{\mu}_l = (q/2m)\boldsymbol{P}_l \tag{2.5}$$

上式表明，轨道磁矩与轨道角动量成正比。关于磁矩与角动量之间的定量关系，通常有以下两种表述方法：

（1）用式（2.5）直接表示 $\boldsymbol{\mu}_l$ 与 $\boldsymbol{P}_l$ 的正比关系，其比例系数为 γ_l，同时将式（2.1）代入，则有

$$\boldsymbol{\mu}_l = \gamma_l \boldsymbol{P}_l = \gamma_l \hbar \boldsymbol{l} \tag{2.6}$$

式中，γ_l 称为旋磁比，表示单位角动量产生磁矩的大小。将式（2.5）与式（2.6）进行比较，得出 $\gamma_l = q/2m$。对于电子来说，$q = -e$，则旋磁比为

$$\gamma_l = -e/2m$$

电子轨道旋磁比 γ_l 为负值，表示电子轨道磁矩与轨道角动量的方向相反。

（2）将式（2.1）代入式（2.5）中，磁矩与角动量的正比关系又可表示为

$$\boldsymbol{\mu}_l = (-e\hbar/2m)\boldsymbol{l} \tag{2.7}$$

式中，（$e\hbar/2m$）称为玻尔磁子，用 μ_B 表示，即

$$\mu_B = e\hbar/2m = -\gamma_l \hbar \tag{2.8}$$

μ_B 可看作是原子磁矩的自然单位，将电子的电荷 e、质量 m 和常数 $\hbar$ 代入上式，得出

$$\begin{aligned}\mu_B &= 9.274\ 009(49)\times 10^{-24}\ \mathrm{J\cdot T^{-1}\cdot A\cdot m^2}\\ &= 5.788\times 10^{-5}\ \mathrm{eV\cdot T^{-1}}\end{aligned} \tag{2.9}$$

这时电子轨道磁矩与轨道角动量之间的关系表示为

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_B \boldsymbol{l} = -\gamma_l \boldsymbol{P}_l \tag{2.10}$$

一般这种正比关系写为

$$\boldsymbol{\mu}_l = -g_l \mu_B \boldsymbol{l} \tag{2.11}$$

无量纲比例因子 g 称为朗德因子 g（或简称 g 因子），g_l 表示轨道磁矩的 g 因子。根据式（2.11），g 因子又可表示为

$$g_l = -\frac{\mu_l/\mu_B}{\boldsymbol{l}} \tag{2.12}$$

它也是一种旋磁比，表示以玻尔磁子为单位的磁矩与以 $\hbar$ 为单位的角动量之比。对于电子的轨道运动，因为 $\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_B \boldsymbol{l}$，所以 $g_l = 1$。由式（2.6）和式（2.11）可知两个旋磁比 γ_l 和 g_l 有如下关系式：

$$\gamma_l \hbar = -g_l \mu_B \tag{2.13}$$

由电磁学可知，磁矩在外均匀磁场中不受力，但受到一个力矩作用，这个力矩为

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu}_l \times \boldsymbol{B}$$

其中 $\boldsymbol{B}$ 为磁感应强度，而力矩的存在将引起角动量的变化，即

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}_l}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu}_l \times \boldsymbol{B}$$

由式（2.10）和上式可得

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}_l}{\mathrm{d}t}=-\gamma\boldsymbol{\mu}_l\times\boldsymbol{B}$$

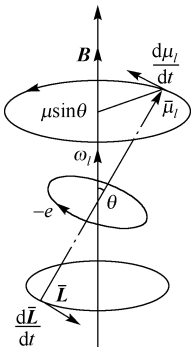


图 2.1　磁矩绕磁场进动示意图

或改写成

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}_l}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{\omega}_l\times\boldsymbol{\mu}_l$$

$$\boldsymbol{\omega}_l\equiv\gamma\boldsymbol{B},\quad\left(\nu_l=\frac{\gamma B}{2\pi}=-\frac{\mu_B}{h}B\right)\tag{2.14}$$

这就是拉莫尔进动的角速度公式，它表明，在均匀外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，一个高速旋转的磁矩并不向 $\boldsymbol{B}$ 方向靠拢，而是以一定的角速度 ω_l 绕 $\boldsymbol{B}$ 做进动。图 2.1 所示为原子的磁矩受磁场作用发生进动的示意图。由图可见，$\boldsymbol{\mu}_l$ 绕 $\boldsymbol{B}$ 方向进动，进动频率为 ν_l，$\boldsymbol{\omega}_l$ 的方向与 $\boldsymbol{B}$ 一致。

2.1.2　电子自旋角动量与自旋磁矩

1925 年，两位年仅 25 岁的荷兰学生乌仑贝克（G.E.Uhlenbeck）与古兹米特（S.Goudsmit）根据一系列实验事实提出一个大胆假设：电子不是点电荷（不是质点），它除做轨道运动外还有自旋，并具有自旋角动量 $\boldsymbol{P}_s$。电子自旋角动量量子数 $s=1/2$，自旋角动量表示为

$$P_s=\sqrt{s(s+1)}\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar\tag{2.15}$$

或

$$\boldsymbol{P}_s=\hbar\boldsymbol{s}\tag{2.16}$$

自旋角动量在 Z 方向的分量只能取两个大小相等、符号相反的值 $\pm\hbar/2$，即

$$(\boldsymbol{P}_s)_z=(\boldsymbol{s})_z\hbar=m_s\hbar=\pm\hbar/2\qquad(m_s=\pm1/2)\tag{2.17}$$

除了自旋角动量外，他们还假定：电子自旋磁矩 $(\boldsymbol{\mu}_s)$ 在 Z 方向的观测值 $(\boldsymbol{\mu}_s)_z$ 只能等于一个玻尔磁子，即

$$(\boldsymbol{\mu}_s)_z=\pm\mu_B\tag{2.18}$$

根据式（2.11），可表示为

$$\boldsymbol{\mu}_s=-g_s\mu_B s(=-\gamma_s\boldsymbol{P}_s)\tag{2.19}$$

则有

$$(\boldsymbol{\mu}_s)_z=-g_s\mu_B(\boldsymbol{s})_z=-g_s\mu_B m_s=\mp\frac{1}{2}g_s\mu_B\tag{2.20}$$

将式（2.18）、式（2.20）相比较可得

$$(\mu_s)_z=\mp\frac{1}{2}\mathrm{g}_s\mu_B=\pm\mu_B$$

所以 $g_s=-2$，即电子自旋的 g_s 因子数值为 2，仿照式（2.13），并注意 $g_s=2$ 及式（2.8），则有

$$\gamma_s\hbar=-g_s\mu_B=2\mu_B=2e\hbar/2m=2\hbar\gamma_l$$

所以

$$\gamma_s = 2\gamma_l$$

即电子自旋旋磁比是电子轨道旋磁比的两倍。

关于电子自旋角动量及自旋磁矩的假定，已被大量实验所证实，它正确反映了电子自旋运动的客观规律。

2.1.3　电子自旋-轨道耦合与总角动量量子数 j

电子的自旋磁矩与轨道磁矩之间存在磁相互作用，它们耦合成一个总角动量

$$\boldsymbol{P}_j = \boldsymbol{P}_l + \boldsymbol{P}_s \tag{2.21}$$

在运动中总角动量 $\boldsymbol{P}_j$ 是守恒的，而轨道角动量和自旋角动量绕 $\boldsymbol{P}_j$ 进动。按照量子力学理论，$\boldsymbol{P}_j$ 取值是量子化的，故有

$$P_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar \tag{2.22}$$

式中，j 称为总角动量量子数，它取 $(l+s),(l+s-1),\cdots,|l-s|$ 等值。对于电子，因为 s=1/2，所以它的自旋-轨道的磁相互作用（或称 L-S 耦合）只有两种情形：① $j = l + \frac{1}{2}$（或称“平行”）；② $j = l - \frac{1}{2}$（或称“反平行”）。类似 $\boldsymbol{P}_l$ 和 $\boldsymbol{P}_s$ 的情形，引入一个无量纲矢量 $\boldsymbol{j}$，则总角动量可表示为

$$\boldsymbol{P}_j = \hbar\boldsymbol{j} \tag{2.23}$$

$\boldsymbol{j}$ 的最大分量为 j，它的 z 分量等于 m_j，于是

$$(\boldsymbol{P}_j)_z = m_j\hbar \quad (|m_j| \leqslant j) \tag{2.24}$$

m_j 称为总角动量磁量子数，它可以取 $0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm j$ 共（$2j$+1）个数值，也就是说，$\boldsymbol{P}_j$ 有（$2j$+1）个不同的量子化取向。

2.1.4　电子轨道-自旋耦合对能级的影响

从经典电磁学角度来看，电子的轨道磁矩与自旋磁矩犹如两根小磁针，它们之间的磁作用产生微小的附加能量（约 10^{-3}eV 数量级）。若两根磁针平行（相当于 $\boldsymbol{\mu}_l // \boldsymbol{\mu}_s$），则它们相互排斥，能量增加；反之，若 $\boldsymbol{\mu}_l // (-\boldsymbol{\mu}_s)$，则磁针相互吸引，能量减小。这样，能级发生分裂，形成精细结构。

为了定量计算轨道-自旋磁相互作用的大小，可假定电子不动，原来电子以速度 $\boldsymbol{v}$ 运动，现在可看作是原子核绕电子以速度 $-\boldsymbol{v}$ 运动，若核电荷数为 Ze，则按照电动力学，它绕电子运动（矢径为 $\boldsymbol{r}$）并在电子所在处产生的磁场为

$$\boldsymbol{B}_l = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Ze}{r^3}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v} \tag{2.25}$$

1926 年，托马斯（L.H.Thomas）通过相对论坐标变换得到了相对原子核静止坐标系的结果，$\boldsymbol{B}_l$ 是上式的 1/2，因为 $\boldsymbol{P}_l = \boldsymbol{r}\times m\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{l}$，$\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$，则有

$$\boldsymbol{B}_l=\frac{1}{2}\cdot\frac{\mu_0}{4\pi}\cdot\frac{Ze}{r^3}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v}=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze}{mc^2}\cdot\frac{1}{r^3}\boldsymbol{P}_l=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze}{mc^2}\cdot\frac{\hbar}{r^3}\boldsymbol{l} \tag{2.26}$$

自旋磁矩与磁场相互作用能为

$$\Delta E_{nlj}\equiv\Delta E_l=-\boldsymbol{\mu}_s\cdot\boldsymbol{B}_l \tag{2.27}$$

式中，电子自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_s$ 由有关实验的结果可以推得，为

$$\boldsymbol{\mu}_s=\frac{e}{m}\boldsymbol{P}_s=\frac{e}{m}\hbar\boldsymbol{s} \tag{2.28}$$

依据量子力学理论有 $P_s=\sqrt{s(s+1)}\hbar$， $s=1/2$，代入式（2.28）得电子自旋磁矩的数值，为

$$\mu_s=\frac{e}{m}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar=\sqrt{3}\frac{\hbar e}{2m}=\sqrt{3}\mu_B \tag{2.29}$$

式中， μ_B 是玻尔磁子。将式（2.26）和式（2.28）代入式（2.27），整理可得

$$\Delta E_l=-\boldsymbol{\mu}_s\cdot\boldsymbol{B}_l=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\cdot\frac{1}{r^3}\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s} \tag{2.30}$$

考虑到电子运动的波动性，上式中的 $1/r^3$ 应取平均值，即 $\langle 1/r^3\rangle_m$，这时磁相互作用应为

$$\Delta E_{nlj}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\cdot\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_m\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s} \tag{2.31}$$

其中 $\langle 1/r^3\rangle_m$ 根据量子力学计算应为

$$\langle 1/r^3\rangle_m=\frac{Z^3}{a_0^3n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}$$

式中 a_0 为玻尔半径，其值为

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar}{me^2}=\frac{\hbar}{amc}=5.291\ 772\ 10(82)\times10^{-11}\,\mathrm{m}=0.529\ 177\times10^{-1}\ \mathrm{nm}$$

因为电子总角动量 $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$，由 $j^2=l^2+s^2+2l\cdot s$ 得

$$\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}=(j^2-l^2-s^2)/2=[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]/2$$

把 $\langle 1/r^3\rangle_m$ 及 $\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$ 表达式代入式（2.31）中，并引入精细结构常数 α 和里德伯常数 R，即

$$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}=1/137.036\ 04(11)$$

$$R=\frac{\alpha^2mc}{2h}=1.097\ 373\ 12\times10^7\,\mathrm{m}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{nlj}&=\frac{Rcha^2Z^4}{n^3l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}\cdot\frac{j^2-l^2-s^2}{2}\\&=a^2\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}\cdot\frac{Z^4}{n^3}Rhc\end{aligned} \tag{2.32}$$

相应的光谱项改变为

$$\Delta T_{nls}=-\frac{\Delta E_{nls}}{hc}=-\frac{Ra^2Z^4}{n^3l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}\cdot\frac{j^2-l^2-s^2}{2}$$
$$=-\alpha\frac{j^2-l^2-s^2}{2} \tag{2.33}$$

式（2.32）和式（2.33）表示了电子自旋和轨道运动相互作用的能量和相应的光谱项的改变。

由式（2.32）、式（2.33）可以算出电子能级（或碱金属能级）双层结构的间隔。按量子力学相一致的轨道模型，由于每一对双层能级的 n 和 l 是相同的，自旋量子数 s = 1/2 是不变的，得到 $j=l\pm s$，把这些数值代入式（2.32）和式（2.33），则有

$$\Delta E_{nlj}=\alpha^2Rhc\frac{z^4}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\quad\left(j=l+\frac{1}{2}\right) \tag{2.34}$$

$$\Delta E_{nij}=-\alpha^2Rhc\frac{z^4}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\frac{(l+1)}{2}\quad\left(j=l-\frac{1}{2}\right) \tag{2.35}$$

$$\Delta T_{j=l+1/2}=-\alpha\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right)-l(l+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2}=-\alpha\frac{l}{2} \tag{2.36}$$

$$\Delta T_{j=l-1/2}=-\alpha\frac{\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)-l(l+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2}=+\alpha\frac{l+1}{2} \tag{2.37}$$

而双能级的间隔用波数表示，就是

$$\Delta\bar{v}=\left|\Delta T_1-\Delta T_2\right|=\alpha\left(l+\frac{1}{2}\right)=\frac{Ra^2Z^4}{n^3l(l+1)}\quad(\mathrm{m}^{-1}) \tag{2.38}$$

上式说明，$\boldsymbol{l}$ 平行于 $\boldsymbol{s}\left(j=l+\frac{1}{2}\right)$时，$\Delta E_{nlj}>0$，能量增加；$\boldsymbol{l}$ 反平行于 $\boldsymbol{s}\left(j=l-\frac{1}{2}\right)$时，$\Delta E_{nlj}<0$，能量减小；$l=0(j=s)$ 时，$\Delta E_{nlj}=0$，能量不变。例如，对于 $p(l=1)$态，$j=l+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$ 和 $j=l-\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$，$j=\frac{3}{2}$ 时能级升高，$j=\frac{1}{2}$ 时能级降低，它使原来用同一个 l 标志的能级分裂成两个用 $j=\frac{3}{2}$ 和 $j=\frac{1}{2}$ 标志的能级，从而形成能级的精细结构。

2.2　*L-S* 耦合

不考虑电子自旋，有 N 个电子的原子具有 $(2l_1+1)(2l_2+1)\cdots(2l_n+1)$ 个状态，如果在中心对称场近似中，不考虑电子间的相互作用，只涉及各电子与核的静电相互作用时，这些态具有相同的能量。实际上，电子间的静电相互作用总是存在的，在许多情况下，这种作用又很大，它导致能级的分裂，而电子自旋的影响较小，以至于只需做进一步修正即可。下面讨论如何描述这种静电相互作用。

2.2.1 *L-S* 耦合原理

对于电子自旋影响足够小的极限情形，价电子间的相互作用使角动量方向不断改变，绕各电子的合成轨道角动量 $\boldsymbol{L}=\sum_i \boldsymbol{l}_i$ 进动，合成轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 是守恒的，其大小和方向分别由下式给出：

$$\boldsymbol{P}_L=\sum_i \boldsymbol{P}_{l_i} \quad 或 \quad \boldsymbol{L}=\sum_i \boldsymbol{l}_i \tag{2.39}$$

$$P_L=\sqrt{L(L+1)}\hbar \tag{2.40}$$

$$(\boldsymbol{P}_L)_z=\boldsymbol{M}_L\hbar \quad (\boldsymbol{M}_L=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm L) \tag{2.41}$$

式中，$\boldsymbol{L}$ 表示以 $\hbar$ 为单位的角动量矢量，其数值 L 为总角动量量子数，可能的取值与各 l_i 的各种相互取向有关。对于两个价电子原子系统来说，由 $M_L=m_{i_1}+m_{i_2}$ 可知，L 的最大值为 (l_1+l_2)，最小值为 $|l_1-l_2|$，L 可能取 $(l_1+l_2),(l_1+l_2)-1,\cdots,|l_1-l_2|$。对于三个价电子系统，先把两个电子的 l 值加以组合，设为 L_α，然后再加另一个电子的 l_3，则该系统的 L 值可能为 $L_\alpha+l_3$，$(L_\alpha+l_3-1),\cdots,|L_\alpha-l_3|$。对多电子的系统可以此类推。

从经典矢量进动模型来看，价电子轨道相互作用越强，电子轨道角动量 $\boldsymbol{l}_i$ 绕合成角动量 $\boldsymbol{L}$ 进动速度就越快。如果 $\boldsymbol{l}_i$ 进动速度与电子的角速度为同一数量级，$\boldsymbol{l}_i$ 就完全失去了它的意义，价电子不再绕 $\boldsymbol{l}_i$ 而是绕 $\boldsymbol{L}$ 做简单的旋转运动，在这种情况下，只有 $\boldsymbol{L}$ 才具有确切的定义。

当 $\boldsymbol{l}_i$ 间的耦合很强时，原子系统的能量随 $\boldsymbol{l}_i$ 相对取向不同而有明显差异。例如，对于两个价电子系统，$(l_1+l_2),(l_1+l_2)-1,\cdots,|l_1-l_2|$ 状态的能量各不相同。耦合越强，能量差别越大，因此，能量差别的大小是电子间静电相互作用强弱的直接度量。计算表明，$\boldsymbol{l}_i$ 耦合的相互作用能量总是正的，它导致能量增加，能级上移。

与 $\boldsymbol{l}_i$ 的耦合情况相似，各电子的自旋 $\boldsymbol{s}_i$ 的合成矢量为

$$\boldsymbol{P}_s=\sum \boldsymbol{P}_{s_i} \quad 或 \quad \boldsymbol{S}=\sum \boldsymbol{s}_i \tag{2.42}$$

$\boldsymbol{P}_s$ 是守恒的。依照量子力学，有

$$P_s=\sqrt{S(S+1)}\hbar \tag{2.43}$$

$$(P_s)_z=M_s\hbar, \quad [M_s=\pm S,\pm(S-1),\cdots,1/2或0] \tag{2.44}$$

因为每个电子对自旋的贡献是 1/2，对于 N 个电子原子系统，总自旋量子数 $\boldsymbol{S}$ 的值可能取 $\frac{N}{2}$，$\left(\frac{N}{2}-1\right),\left(\frac{N}{2}-2\right),\cdots,1/2$ 或 0。若所有的 $\boldsymbol{s}_i$ 都平行，则 S 的最大值为 $\frac{N}{2}$，S 的最小值为 1/2（当 $\frac{N}{2}$ 为半整数时）或 0（当 $\frac{N}{2}$ 为整数时）。

碱金属原子在原子实之外有一个价电子，因此 $S=1/2$，并且产生双能级；氦和碱金属在原子实外有两个价电子，它们的自旋不是相互平行，就是相互反平行，总自旋量子数 S 为 1 和 0，形成能级的三层结构和单层结构。

事实表明，$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 存在较弱的磁相互作用，类似于单电子的轨道–自旋耦合，它使 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 绕合成总角动量 $\boldsymbol{J}$ 进动，如图 2.2 所示。按照量子力学，$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的相对取向不是任意的，只能按某些特殊方向排列起来，所以，最后轨道角动量 $\boldsymbol{P}_L$ 和自旋总角动量 $\boldsymbol{P}_S$ 合成的总角动量 $\boldsymbol{P}_J$ 也只能取某些分立值。$\boldsymbol{P}_J$ 的取向也是量子化的，即

$$\boldsymbol{P}_J = \boldsymbol{P}_L + \boldsymbol{P}_S \quad 或 \quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{2.45}$$

$$P_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar \tag{2.46}$$

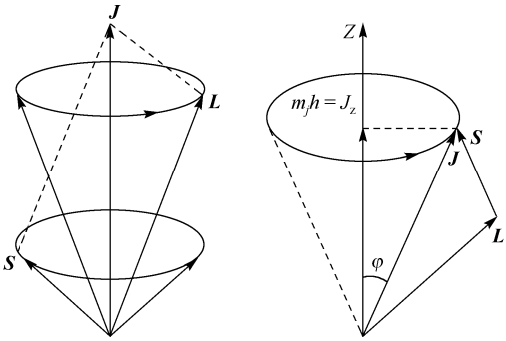


图 2.2　L-S 耦合矢量模型

总角动量量子数 J 的取值只能为 $L+S,(L+S-1),\cdots,|L-S|$。如果 $L>S$，对于一个给定的 L，量子数 J 各种可能取值的数目为（2S+1）（当 $L>S$ 时）或（2L+1）（当 $L<S$ 时）。（2S+1）的值通常称为光谱项的重态数。因此，总角动量量子态可表示为

$$(P_J)_Z = m_j\hbar \quad (|m_j| \leqslant J) \tag{2.47}$$

m_j 的取值为 $J,(J-1),\cdots,-J$，共（2J+1）个值。

L 与 S 相互作用，类似单电子的自旋–轨道相互作用，作用能量为

$$\begin{aligned}\Delta E_J &= A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = (A/2)(J^2 - L^2 - S^2) \\ &= (A/2)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]\end{aligned} \tag{2.48}$$

式中，A 为与 n、L 有关的耦合常数。由于 L 与 S 的相互作用，使得 L 和 S 相同而 J 不同的能级能量不同，通常称此为精细结构。

下面举例说明一对电子在某一组态可能形成的不同原子态和相应能级。设有一个 p 电子和一个 d 电子，那么 $s_1 = s_2 = \dfrac{1}{2}$，$l_1 = 1$，$l_2 = 2$；由此，$S = 0,\ 1$；$L = 1,\ 2,\ 3$。将这三个 L 值的原子态分别称为 P、D、F 态，然后每一个 L 和 S 合成 J。例如，对于 $L=1$ 的 P 态，当 $S=0$ 时，$J=L=1$，单一态；当 $S=1$ 时，$J=0,\ 1,\ 2$ 是三重态；对于 D、F 态也同样形成单一态和三重态，求这些原子态时不需要计算角动量的数值，这样共有 12 个原子态，如表 2.1 所示。

表 2.1　一对电子在某一组态可能形成的不同原子态和相应能级

	$S=0$	$S=1$
$L=1$	${}^1P_1$	${}^3P_{0,1,2}$
$L=2$	${}^1D_2$	${}^3D_{1,2,3}$
$L=3$	${}^1F_3$	${}^3F_{2,3,4}$

原子态符号左上角的数是重数，右下角是 J 值。在 L-S 耦合中，常用一组表明 L、S 和 J 值的符号来表示原子态（或光谱项）以区分能级，即

$${}^{(2S+1)}(\text{表征 } L \text{ 值的字母})_J$$

上述有关处理电子原子系统的方法称为 L-S 耦合，原子状态用 L、S、J、m_j 表示。

2.2.2 *L-S* 耦合的能级次序与间隔

关于 *L-S* 耦合形成谱项能级上下次序问题，洪德（F. Hund）从光谱试验中总结出如下定则（洪德定则）：

（1）从同一电子组态形成的、具有相同 L 值的能级中，重数最高的，即 S 值最大的能级位置最低。

（2）从同一电子组态形成的、重数相同而具有不同 L 值的能级中，L 值最大的，能级位置最低。

对同一 L 值而不同 J 值的诸能级次序，存在两种情况：在有些能级结构中，J 值最小者能级最低，称为正常次序；但在有些能级结构中，J 值最大者能级最低，称为倒转次序。这种倒转次序往往发生在电子填充超过半数的未填满壳层的原子中，但也有例外。

关于能级间隔，有朗德（Lande）定则：在一个多重能级结构中，相邻两能级的间隔与两个 J 值中较大的那一个值成正比。从式（2.48）算出（J–1）与 J 两能级差为

$$\Delta E_J = AJ \tag{2.49}$$

与 J 成正比。例如，$^3P_{2,1,0}$ 三个能级的两个间隔（能量差）之比是 2∶1；$^3P_{3,2,1}$ 三个能级的两个间隔之比是 3∶2。

2.2.3 多电子原子跃迁的选择定则（*L-S* 耦合）

选择定则是守恒定律的要求，原子的辐射跃迁是电磁相互作用的过程，是指原子发射或吸收光子的跃迁，它们遵守能量、动量、角动量、宇称等守恒定律。

其中，玻尔频率条件 $E_2 - E_1 = h\nu$ 是能量守恒的体现，但没有考虑动量守恒，若考虑到动量守恒，则原子发射光子时应有反冲，从而有反冲动能 E_k，因而能量守恒关系应为 $E_2 - E_1 = h\nu + E_k$（结合动量守恒关系 $h\nu / c = Mv$，可以证明：反冲动能 $E_k = \frac{1}{2}Mv = \frac{h^2\nu^2}{2Mc^2}$，式中 M 为反冲原子质量），一般 $E_k << h\nu$，所以在玻尔频率条件中忽略了 E_k。

原子辐射跃迁还涉及宇称守恒，原子辐射跃迁时必须考虑原子的宇称状态，宇称是指空间波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在空间反演（$\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$）时表现出的特有性质。若波函数 $\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(-\boldsymbol{r})$，则为偶宇称；若 $\psi(\boldsymbol{r}) = -\psi(-\boldsymbol{r})$，则为奇宇称。对于原子的宇称，因为各电子均在中心场中运动，原子核外电子的总宇称决定于轨道角动量 $\sum_i l_i$ 的奇偶，即电子的总宇称 $\pi = (-1)^{\sum l_i}$，l_i 为第 i 个电子的轨道量子数。注意，原子辐射过程中，不改变原子核的宇称，故原子跃迁选择定则可不考虑核的宇称。宇称守恒要求：$\pi_i = \pi_f \pi_\gamma$（π_i 为初态，π_f 为末态，π_γ 为光子）。例如在电偶极跃迁中 $\pi_\gamma = -1$，故有 $\pi_i = -\pi_f$。因而对原子的宇称就是要求：

$$\sum_i l_i = \text{奇} \leftrightarrow \sum_i l_i = \text{偶}$$

此即拉波特（Laporte）定则。即原子发生辐射跃迁的前后其宇称的奇偶性要改变。这定则不论对 *L-S* 耦合，还是 *j-j* 耦合原子系统或单电子系统均适用。

因此，对于 *L-S* 耦合的多电子原子电偶极辐射跃迁时，必须同时满足角动量的选择定则和拉波特定则限制，即

$$\Delta S=0\text{；}\ \Delta L=0,\pm1\text{；}\ \Delta J=0,\pm1\ \text{（}0\to0\text{ 除外）}$$

$$\text{偶性态}\left(\sum_i l_i=\text{偶数}\right)\leftrightarrow\text{奇性态}\left(\sum_i l_i=\text{奇数}\right)\tag{2.50}$$

不同类型原子的原子态之间 $\Delta L=0$ 的跃迁是禁戒或允许的判别规则：

（1）$\Delta L=0$ 跃迁是禁戒的情形

对于任何多电子原子来说，给定的组态所形成的各原子态的宇称性质相同，所以拉波特定则限制了同一组态的各原子态之间的跃迁，即包含 $\Delta L=0$ 在内的辐射跃迁只能发生在不同电子组态形成的原子态之间。例如，氦原子 1s2p 组态形成的 $^3P_2$、$^3P_1$、$^3P_0$ 之间的跃迁是禁戒的，而 $1s2p\,^3P_2$ 与 $1s2p\,^3S_1$ 之间跃迁是允许的。

如果一个原子的基态电子组态为 ns^2，该原子的激发态是一个电子被激发形成的，则激发态的宇称只取决于被激发电子的轨道角动量量子数，即 $\sum l_i=l$，而不存在 $\Delta L=0$ 的跃迁。例如，氦原子基态电子组态为 $1s^2$，其中一个电子被激发形成的电子组态可能有 1s2s、1s2p、1s3p、1s3d…其中 1s3d 组态形成的原子态是 $L=2$ 的 D 态，1s2p 组态形成的原子态是 $L=1$ 的 P 态，它们之间的跃迁只能是 $\Delta L=\pm1$。事实上，大多数原子的基态组态为 ns^2，且其激发态是由其中一个电子被激发形成的。这正是在大多数原子中观察不到 $\Delta L=0$ 跃迁的原因。

（2）$\Delta L=0$ 跃迁是允许的情形

如果原子基态的电子组态不是 ns^2，而其激发态是其中一个电子被激发形成的，那么，$\Delta L=0$ 跃迁就可能存在。例如，碳原子基态电子组态为 $2p^2$ 它可能形成的原子态为 $^1D_2$、$^1S_0$、$^3P_{2,1,0}$，若一个电子被告激发形成了新的电子组态，假设为 2p3d，则可能的原子态有 $^1F_3$、$^1D_2$、$^1P_1$、$^3F_{4,3,2}$、$^3D_{3,2,1}$、$^3P_{2,1,0}$，当考虑 2p3d ^1D 到 $2p^{2,1}D$ 时，初态宇称为奇宇称（$\sum l_i=3$），终态宇称为偶宇称 $\sum l_i=2$，该跃迁满足拉波特定则，且 $\Delta L=0$，实验中也可能观察到这条谱线。

其实原子基态的电子组态不论是否为 ns^2，但只要两个或两个以上的电子被激发形成激发态时，总可以找到合成后的总轨道角量子数 L 不是单一值的电子组态，从而可以找到既满足拉波特定则，又满足 $\Delta L=0$ 的跃迁。例如氦原子的两个电子都被激发，当形成 2p2p 和 2p3d 组态时，2p3d $^3P_1$ 到 2p2p $^3P_1$ 的跃迁就同时满足拉波特定则和 $\Delta L=0$。

由上可知，凡定则允许的跃迁 $\Delta L=0$ 允许的跃迁所对应的诸电子组态中，至少有两个价电子是非 s 态电子，以保证合成后的总轨道角量子数 L 不是单一值。从而满足式（2.50）。

于是，选择定则 $\Delta L=0$ 跃迁是否禁戒的判别规则可简单归结为：在多电子原子中，对于由两个或两个以上的非 s 态电子组成的电子组态，则在其所形成的原子态间 $\Delta L=0$ 的跃迁是可能的。而在此外的一切情形中，$\Delta L=0$ 的跃迁都是禁戒的。

2.3　原子磁矩

原子中电子的轨道磁矩和自旋磁矩合成原子的总磁矩，而原子核也有磁矩，其值也具有 $\dfrac{\hbar e}{2M}$ 的倍数形式，但分母中的质量 M 是质子质量，是电子质量的 1836 倍，所以原子核的磁

矩比电子的磁矩要小三个数量级。当不考虑原子核自旋时，原子的磁矩由电子壳层磁矩唯一决定，可分为下述两种情况。

2.3.1 单电子原子总磁矩

在讨论原子磁矩时，所指的单电子原子既包括氢和类氢离子，也包括只有一价电子的类氢原子（如碱金属原子）。这是因为被电子填满的壳层的轨道和自旋磁矩都为零，原子磁矩由价电子唯一决定。

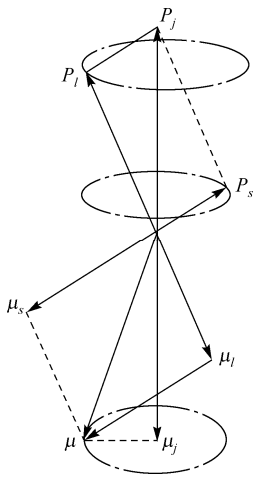


图 2.3 原子磁矩矢量图

前面讨论了电子的轨道磁矩和自旋磁矩，它们分别由式（2.11）和式（2.19）给出，即

$$\boldsymbol{\mu}_l = -g_l \mu_B \boldsymbol{l} \quad (g_l = 1)$$

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \boldsymbol{s} \quad (g_s = 2)$$

原子中原子的轨道磁矩和自旋磁矩合成原子的总磁矩为 $\boldsymbol{\mu}_j$。如图 2.3 所示，轨道和自旋磁矩矢量和为 $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s$。必须注意，$\boldsymbol{\mu}$ 不称为原子磁矩，而 $\boldsymbol{\mu}_j$ 才称为原子磁矩。这是因为 g_j 和 g_s 不相等，$\boldsymbol{\mu}_l$ 和 $\boldsymbol{\mu}_s$ 合成的 $\boldsymbol{\mu}$ 不在总角动量 $\boldsymbol{P}_j$ 的延长线上，并且 $\boldsymbol{\mu}_l$、$\boldsymbol{\mu}_s$ 和 $\boldsymbol{\mu}$ 都绕 $\boldsymbol{P}_j$ 旋进。$\boldsymbol{\mu}$ 不是一个有确定方向的量，可把它分解成两个分量：一个沿 $\boldsymbol{P}_j$ 延长线，记为 $\boldsymbol{\mu}_j$，是具有确定方向的量；另一个垂直于 $\boldsymbol{P}_j$，并绕其转动，对外的平均效果为零。因此，对外产生效果的是 $\boldsymbol{\mu}_j$，我们把这个分量称为原子的磁矩，记为

$$\boldsymbol{\mu}_j = (\boldsymbol{\mu}_l)_j + (\boldsymbol{\mu}_s)_j \tag{2.51}$$

从图 2.3 可以看出

$$\mu_j = \mu_l \cos(\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{j}) + \mu_s \cos(\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{j}) \tag{2.52}$$

再由 P_l、P_s 和 P_j 构成的三角形中，可得

$$\cos(\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{j}) = \frac{P_j^2 + P_l^2 - P_s^2}{2P_j P_l}$$

$$\cos(\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{j}) = \frac{P_j^2 + P_s^2 - P_l^2}{2P_j P_s}$$

将上式代入式（2.52），化简得到

$$\boldsymbol{\mu}_j = -g_j \mu_B \boldsymbol{j} \tag{2.53}$$

式中的朗德因子 g_j 为

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{2.54}$$

2.3.2 多电子原子总磁矩

两个或两个以上电子的原子磁矩表达式与式（2.53）相同，即

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \mu_B \boldsymbol{J} \tag{2.55}$$

式中，$\boldsymbol{J}$ 是以 $\hbar$ 为单位的原子总角动量，g_J 随耦合类型不同而异。

对于 *L-S* 耦合，有

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{2.56}$$

它与单电子原子的 g_J 表示相同，只是 L、S 和 J 是电子耦合后的数值。

对于 *J-j* 耦合，有

$$g_J = g_i \frac{J(J+1) + j_i(j_i+1) - J_p(J_p+1)}{2J(J+1)} + g_p \frac{J(J+1) - j_i(j_i+1) + J_p(J_p+1)}{2J(J+1)} \tag{2.57}$$

如果是 n 个电子的原子，式中 J_p 和 g_p 是属于（n—1）个电子构成的集体数值，而 j_i 和 g_i 是最后第 n 个电子的数值。至于 g_p 的计算，按集体形成的方式，是 *L-S* 耦合还是 *J-j* 耦合可分别用式（2.56）或式（2.57）逐步算得，J_p 也是如此。

2.4　能级的塞曼分裂和塞曼效应

2.4.1　能级的塞曼分裂

如果外加恒定磁场 $\boldsymbol{B}$ 作用于原子系统，从经典力学上考虑，原子磁矩 $\boldsymbol{\mu}_J$ 在磁场作用下将绕 $\boldsymbol{B}$ 旋进，通常称为拉莫尔进动。原子受磁场作用所引起的附加能量为

$$\Delta E_m = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \boldsymbol{B} \tag{2.58}$$

通常选外磁场方向（Z 方向）为量子化轴方向，考虑式（2.55），这时上式变为

$$\Delta E_m = g_J \mu_B \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{B} = g_J \mu_B (\boldsymbol{J})_Z \cdot B \tag{2.59}$$

在弱磁场作用下（原子所处磁场一般都是较弱的），其相互作用能为

$$\Delta E_m = m_J g_J \mu_B B \tag{2.60}$$

此相互作用导致不同 m_J 值能量不同，换句话说，外加恒定磁场使以 $\boldsymbol{J}$ 标志的原子精细结构能级分裂成以 m_J 标志的（2J+1）个子能级。相邻两塞曼子能级的能量差可由式（2.60）求得

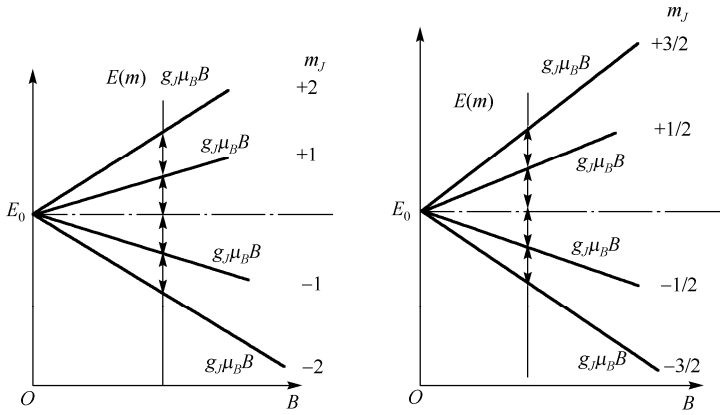
$$\Delta E_m(m_J) - \Delta E_m(m_{J-1}) = g_J \mu_B B \tag{2.61}$$

它与 m_J 无关，但和磁场 B 成正比，如图 2.4 所示。

实验证明，磁量子数 m_J 的变化满足如下选择定则：

$$\Delta m_J = 0，\ \pm 1（当 \Delta J = 0 时，\ m_J = 0 \to m_{J'} = 0 除外） \tag{2.62}$$

由于 m_J 表示原子在磁场方向角动量的数目，因此 $\Delta m_J = 0$ 或 ± 1 表示原子在塞曼子能级之间（同一电子态或不同电子态）跃迁时，角动量的变化为 0 或 ± 1，实验发现塞曼能级间跃迁谱线是偏振的，偏振规律是：当 $\Delta m_J = \pm 1$ 时，产生 σ 偏振（圆偏振）；当 $\Delta m_J = 0$ 时，产生 π 偏振（线偏振）。



(a) J, m_J为整数　　(b) J, m_J为半整数

图 2.4　塞曼分裂与磁场关系

塞曼分裂磁能级之间的跃迁，可以在同一电子态（通常是基态）之间发生，也可以在不同电子态（通常是第一激发态与基态）之间发生，前者称为磁共振，后者称为塞曼效应。

关于选择定则与偏振的关系可以这样来理解，我们知道，原子在辐射过程中，原子和光子系统的角动量应守恒，原子在磁场方向上的角动量为 $m_J\hbar$。当 $\Delta m_J=1$ 时，原子在磁场方向角动量减少 $\hbar$，依据角动量守恒原理，光子必定具有在磁场方向上大小为 $\hbar$ 的角动量。在磁场指向观察者方向观察光源时，所发出的光子角动量相当于逆时针方向运动，得到右旋圆偏振光 σ^+ 成分。反之，如果 $\Delta m_J=-1$，则可观察到左旋圆偏振光，称为 σ^- 成分。当 $\Delta m_J=0$ 时，原子在磁场方向的角动量不变，但是由于光子具有固有角动量 $\hbar$，所以在原子发光时，它的总角动量必须改变，才能保证原子、光子整个系统角动量守恒，在这种情况下，光子的角动量一定垂直于磁场。在垂直磁场方向观察时，将得到圆偏振、椭圆偏振和沿磁场方向振动的平面偏振光。实验观察到沿磁场方向振动的线偏振光，称为 π 成分。

2.4.2　塞曼效应

根据前面给出的选择定则，可以算出塞曼效应能级跃迁谱线的频率。设未加磁场的两能级为 E_1 和 E_2，在外加磁场 $\boldsymbol{B}$ 作用下，两能级分别为

$$E(m_{J1})=E_1+m_{J1}g_{J1}\mu_B B \tag{2.63}$$

$$E(m_{J2})=E_2+m_{J2}g_{J2}\mu_B B \tag{2.64}$$

由此得到塞曼效应能级间跃迁谱线的频率为

$$\nu=\nu_0+(m_{J2}g_{J2}-m_{J1}g_{J1})\mu_B B/h \tag{2.65}$$

式中，$\nu_0=(E_2-E_1)/h$，为拉莫尔进动频率（用波数表示是 $\tilde{\nu}=\nu/c$）。

$$\nu_L=\mu_B B/h=eB/4\pi m,\qquad \tilde{\nu}_L=eB/4(\pi mc)=46.78\ \mathrm{m^{-1}\cdot T^{-1}} \tag{2.66}$$

则式（2.65）可表示为

$$\nu=\nu_0+(m_{J2}g_{J2}-m_{J1}g_{J1})\nu_L \tag{2.67}$$

如果以 ν_0 为参考，计算谱线的裂距 $\Delta\nu=\nu-\nu_0$，并用波数表示，则式（2.67）变为

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0=(m_{J2}g_{J2}-m_{J1}g_{J1})\tilde{\nu}_L \tag{2.68}$$

利用得到的结论，对塞曼效应做如下讨论：

首先，如果 $g_2 = g_1 = 1$，由式（2.56）可知，总自旋量子数 $S = 0$，$J = L$。这意味着原子总磁矩由电子轨道磁矩唯一决定，这时原子磁矩与磁场相互作用的能量为

$$\Delta E_m = -\boldsymbol{\mu}_B \cdot \boldsymbol{B} = -\boldsymbol{\mu}_L \cdot \boldsymbol{B} = -m_L \mu_B B \tag{2.69}$$

由式（2.67）求出塞曼能级跃迁谱线的频率为

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_L \qquad (m_L = \pm 1) \tag{2.70}$$

$$\nu = \nu_L \qquad (m_L = 0)$$

跃迁谱线对称分布在 ν_0 两侧，其间距等于 ν_L。即没有外加磁场时的一条谱线，在磁场作用下分裂成频率为 ν_0 和 $\nu_0 \pm \nu_L$ 三条谱线，这就是正常塞曼效应。由此可见，原子中电子轨道运动的塞曼效应，为正常塞曼效应。

如果 $g_{J1} = g_{J2} = g_J$，根据式（2.67）求出（$2J_2+1$）个高能级和（$2J_1+1$）个低能级之间，任何一种允许跃迁谱线的频率，即

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 \pm g_J \nu_L \qquad (\Delta m_J = \pm 1) \\ \nu &= \nu_0 \qquad (\Delta m_J = 0) \end{aligned} \tag{2.71}$$

属于正常塞曼效应，这是因为在 $g_{J1} = g_{J2}$ 的情况下，所有谱项的分裂间距相等，所有 Δm_J 相等的谱线重合，因此谱线仍分为三条：ν_0 和 $\nu_0 \pm g_J \nu_L$。

其次，一般情况下，当 $g_{j1} \neq g_{j2}$，且 $g_{j1} > 1$ 时，塞曼跃迁谱线具有更复杂的结构，如图 2.5 所示。这时跃迁谱线不再显示间隔为 $\pm\nu_L$ 或 $g_J\nu_L$ 的等距三分裂，而分裂为三组，称为反常塞曼效应。

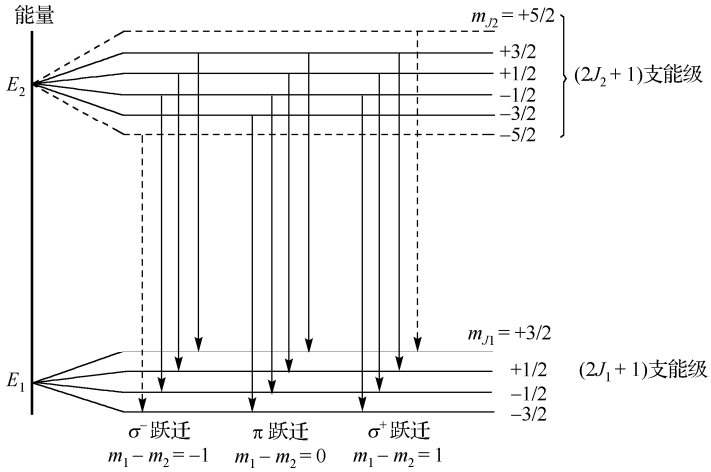


图 2.5　塞曼能级跃迁（J_1=3/2，J_2=3/2 或 5/2 的情况）

反常塞曼效应分三种情况讨论：

（1）$m_{J2} - m_{J1} = 0$ 的跃迁。在这些跃迁中，所发光子的角动量垂直于磁场 $\boldsymbol{B}$，如图 2.6 所示，这时与光相应的电矢量必在 yz 平面（取光的角动量方向为 x 轴方向），可以有 E_y 和 E_x 分量。但是，凡是角动量方向在 xy 平面上的所有光子都满足 $\Delta m_J = 0$ 的条件，因此平均效果将使 E_y 分量为零。于是在沿磁场方向（z 轴方向）观察不到 E_y 分量，也不会有 E_z 分量（横波特

性）。因此，就看不到与 $\Delta m_J = 0$ 相应的 π 谱线，在与磁场相垂直的方向观察，只能看到 E_z 分量，可观察到与磁场 $\boldsymbol{B}$ 平行的线偏振 π 分量。

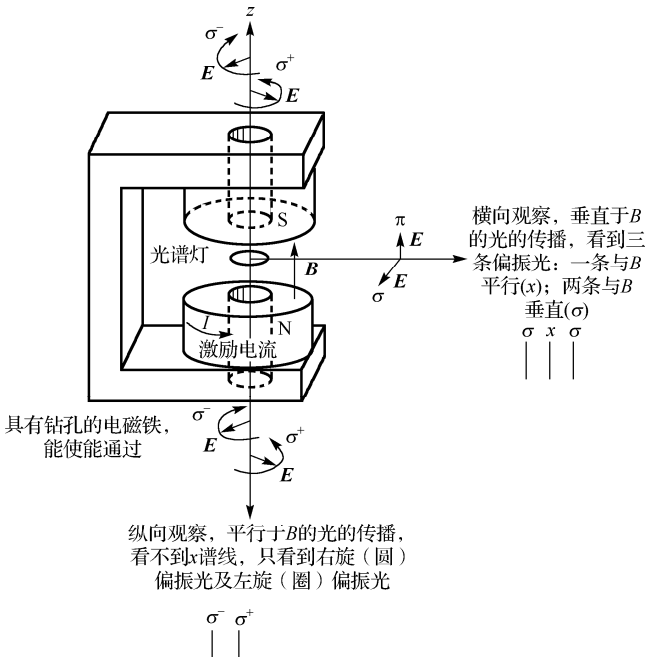


图 2.6　塞曼效应观察中的偏振特性

对应谱线条数与 m_{J1} 和 m_{J2} 的可能取值个数有关，它等于（$2J_{J1}+1$）和（$2J_{J2}+1$）这两个数中较小的一个。若 $m_{J1} < m_{J2}$，则谱线的频率由式（2.67）得到

$$\nu_\pi = \nu_0 + m_{J1}(g_{J2} - g_{J1})\nu_L \tag{2.72}$$

因此，这些 π 偏振谱线彼此是等距离的，而且对于正常谱线 ν_0 是对称的（从 $+m_{j1}$ 变到 $-m_{j1}$）。

一方面，如果 J_1 和 J_2 是整数，则 π 谱线的条数是奇数，而且它们中有一个与原谱线重合（$m_{j1} = 0$ 的值存在）。

另一方面，如果 J_1 和 J_2 是半整数，则 π 谱线的条数是偶数，中央一条谱线不存在。

（2）$m_{J1} - m_{J2} = +1$ 的跃迁。这种跃迁所发光子的角动量 $\hbar$ 在磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向，电矢量在 xy 平面，因此对着磁场将观察到 σ^+ 偏振（属于绕磁场沿着磁电流相同方向旋转的圆偏振光）。在垂直于 $\boldsymbol{B}$ 的方向（如 x 轴方向）观察时，只能看到 E_y 分量（电磁波的横波特性；沿 x 轴方向传播的光，电矢量不会在 x 轴方向）。于是我们观察到与 $\boldsymbol{B}$ 垂直的线偏振光，如图 2.6 所示，对应的谱线是：如果 J_1 与 J_2 不同，σ^+ 谱线的条数等于 π 谱线的条数（见图 2.5 中包括虚线在内所画出的能级）。相反，如果 $J_1 = J_2$，则 σ^+ 谱线的条数为 $2J_1 = 2J_2$，谱线的条数比 π 谱线少一条（见图 2.5 实线所示能级），根据式（2.67）可得频率为

$$\nu_\sigma^+ = \nu_0 + g_{J2}\nu_L + m_{J1}(g_{J2} - g_{J1})\nu_L \tag{2.73}$$

因此，g_l' 谱线彼此也是等距离的，而且它们之间的距离等于 π 谱线间的距离，但相对于 π 谱线移动了一个恒量 $g_{J2}\nu_L$。

（3）$m_{J1}-m_{J2}=-1$ 的跃迁。这种跃迁所发光子的角动量 μ_l 在磁场的反方向，其电矢量在 xy 平面内，如图 2.6 所示，因此对着磁场 $\boldsymbol{B}$ 看，可观察到 σ^- 圆偏振光（属于绕磁场 $\boldsymbol{B}$ 沿激磁电流反方向旋转的圆偏振光）。谱线的条数可与 σ^+ 做相同的讨论。根据式（2.67），可得谱线频率为

$$\nu_\sigma^- = \nu_0 - g_{J2}\nu_L + m_{J1}(g_{J2}-g_{J1})\nu_L \tag{2.74}$$

对于 m_{J1} 的每一个值都有一个对应的负值，所以 σ^- 谱线与 σ^+ 谱线相对于频率 ν_0 的正常谱线是对称的。

2.5　原子能级的超精细结构

能级和谱线的超精细结构不能用电子运动来解释，它来源于核运动。核运动对原子能级的影响主要表现在三个方面：核自旋效应、核电四极矩效应和核的质量效应（同位素效应）。

J 相同的各能级之间的超精细分裂用频率来表示时，其数量级通常是 10^9 Hz。与精细结构能级之间的能量差（10^{12}～10^{13} Hz）相比，超精细结构效应表现为一个很小的能量修正，相对数量级为 10^{-3}～10^{-4}。这时原子能量的三级近似值为

$$E = E_0 + \Delta E_1 + \Delta E_2$$

式中，ΔE_2 为超精细效应能量，即原子总能量的三级修正值。

本节将主要讨论核自旋、核电四极矩和同位素效应对原子能级的影响。

2.5.1　核自旋效应

如果不考虑质量和电荷在核体积范围内的分布情况，那么可以把核看作只具有质量和电荷的“点”。但进一步研究表明，粗糙地把核看作一个“点”是不够的，必须考虑由于电荷在原子核体积内有一定的分布和运动而产生的电矩和磁矩对原子能量的影响。

2.5.1.1　核自旋角动量和磁矩

1924 年，泡利提出原子核具有自旋角动量和自旋磁矩的假设，认为原子能级和光谱的超精细结构是由于核自旋磁矩和电子磁场相互作用的结果。

原子核具有内禀的自旋角动量 $\boldsymbol{P}_l$，它服从角动量的取值规则

$$\begin{aligned} P_l &= \sqrt{I(I+1)}\hbar \\ (\boldsymbol{P}_l)_z &= m_l\hbar \end{aligned} \tag{2.75}$$

式中，I 称为自旋量子数，可由光谱的超精细结构或磁共振方法实验测定。I 可取整数或半整数，它与核的质量数 A 和电荷数 Z 的奇偶有关，其规律如下：

（1）质量数 A 和电荷数 Z 都为偶数的所有同位素，其核自旋量子数为零，如 ${}^4_2\mathrm{He}$、${}^{16}_8\mathrm{O}$、${}^{10}_{20}\mathrm{Ne}$。

（2）质量数 A 为偶数，电荷数 Z 为奇数的所有同位素，其核自旋量子数是整数，如 ${}^2_1\mathrm{D}$、${}^6_3\mathrm{Li}$、${}^{10}_5\mathrm{B}$。

（3）质量数 A 为奇数的所有同位素，其核自旋量子数是半整数，如 ${}^1_1\mathrm{H}$、${}^{85}_{37}\mathrm{Rb}$、${}^{133}_{55}\mathrm{Cs}$。

在式（2.75）中，m_I 可以取 $I, I-1, I-2, \cdots, -I$，共有（2I+1）个值，为核自旋磁量子数。通常把 $(\boldsymbol{P}_l)_z$ 的最大值称为核自旋角动量，即

$$P_I = (P_l)_{z\max} = I\hbar \tag{2.76}$$

原子核自旋磁矩的方向与核自旋角动量方向相同或相反，核磁矩大小与核自旋角动量数值之间没有一定的关系，可由实验测定。但是为了使用方便，仿照表示电子磁矩与角动量之间关系的方法，核磁矩与核自旋的关系也有两种表示法，即

$$\mu_l = \gamma_l P_l \tag{2.77}$$

$$\mu_l = -g_l \mu_N m_I \tag{2.78}$$

在第一种表示法中，与电子情况不同，旋磁比 γ_l 不是常数，它随核的种类不同而变化。

在第二种表示法中，引入一个核磁矩单位，其数值为

$$\mu_N = e\hbar / 2m_p = 5.050\ 783(43)\times 10^{-27}\ \mathrm{J\cdot T^{-1}}$$
$$= 3.152\ 451\ 5(53)\times 10^{-14}\ \mathrm{MeV\cdot T^{-1}}$$

μ_N 称为核磁子，m_p 是质子质量，$\mu_N / \mu_B = m / m_p \cong 1/1836$，$g_l$ 的取值与核种类有关，可由实验测定。

实际上，实验测出的核磁矩是它沿着一个轴（如 z 轴）分量的最大值（$m_I = I$），即用核磁矩分量的最大值 $(\mu_l)_{z\max}$ 表征 μ_l，这样式（2.78）便可写成

$$\mu_l = -g_l I \mu_N \tag{2.79}$$

其中朗德因子 g_l 为

$$g_l = \frac{\text{以核磁子（}\mu_N\text{）为单位的核磁矩}}{\text{以}\hbar\text{为单位的核自旋角动量（}I\text{）}}$$

与此相应的核自旋旋磁比也应变为

$$\gamma_l = \frac{(\mu_l)_{z\max}}{(P_l)_{z\max}} = \frac{\mu_l}{I\hbar} \tag{2.80}$$

有时为了与电子磁矩比较，自旋磁矩也可用玻尔磁子 μ_B 表示，这时 μ_l 应为

$$\mu_l = -g_l' \mu_B \tag{2.81}$$

式中，g_l 或 g_l' 称为核朗德因子。为与电子磁矩表示统一，g' 与 g 前加有负号。在一些文献中，g_l 公式前不加负号，这样凡是出现 g_l 和 g_l' 的地方，其前面都要变号。在表 2.2 中列出了几种原子核的 I、μ_l 和 g 值，表中的 g_l' 与 g_l 有如下关系：

$$g_l' = (m / m_p) g_l \cong (1/1836) g_l \tag{2.82}$$

表 2.2　几种原子核的自旋量子数 I、自旋磁矩 μ_l、朗德因子 g

原　子	I	μ_l		g	
		（以 μ_N 为单位）	（以 μ_B 为单位）	g_l	g_l'
$^1_1$H	1/2	+207 977 40	+0.001 521 12	–5.5883	–0.003 042 26
$^2_1$D	1	+0.85742	+0.000 467 00	–0.85742	–0.000 467 0
$^3_2$He	1/2	–2.1276	–0.001 158 8	+4.255	+0.002 317
$^{39}_{19}$K	3/2	+0.3914	+0.000 213 2	–0.2609	–0.000 142 12

续表

原　子	I	μ_I		g	
		（以 μ_N 为单位）	（以 μ_B 为单位）	g_I	g_I'
$^{85}_{37}$Rb	5/2	+1.3527	+0.000 736 7	–0.54108	–0.000 294 70
$^{87}_{37}$Rb	3/2	+2.7505	+0.001 498 0	–1.833686	–0.000 998 7
$^{133}_{55}$Cs	7/2	+2.579	+0.001 396 0	–0.7369	–0.000 398 854
$^{199}_{80}$Hg	1/2	+0.5027	+0.000 273 8	–1.0054	–0.000 547 7

2.5.1.2　核自旋超精细结构

原子的核磁矩与电子总磁矩相互作用使核自旋或核磁矩空间取向量子化，核磁矩 μ_I 相对电子磁场的取向不同，其相互作用能量也不同，能级发生分裂。由于核磁矩很小，能量差别极微小，能量产生超精细结构。考虑核外电子的角动量 J 与核自旋角动量 I 的耦合就可以解释以 J 表征的能级超精细结构。

与电子的自旋–轨道耦合情形类似，I 和 J 的相互作用使它们耦合成原子角动量 $\boldsymbol{P}_F$，即

$$\boldsymbol{P}_F = \boldsymbol{P}_I + \boldsymbol{P}_J \quad 或 \quad \boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{I}$$

$$P_F = \sqrt{F(F+1)}\hbar \tag{2.83}$$

其中，量子数 F 可以取 $J+I, J+I-1, \cdots, |J-I|$ 共（$2I$+1）个值（当 $J \geqslant I$ 时），或（$2J$+1）个值（当 $J \leqslant I$ 时）。结果是对应于 J 的一个值有几个不同的能级，它们分别具有不同的 F 值，能级发生超精细分裂。例如，$J = 2$，$I = 3/2$ 的能级，J 与 I 相互作用后，能级将分裂成以 F 为标志的 4 个超精细能级，即 $F = 7/2$，5/2，3/2，1/2。

核自旋的原子总角动量 $\boldsymbol{P}_F$，其空间取向也是量子化的，沿磁场方向的分量为

$$(\boldsymbol{P}_F)_z = m_F\hbar \tag{2.84}$$

考虑到核磁矩和电子磁场的相互作用，我们将对能级 J 的能量进行修正，其值等于 μ_I 与 μ_J 的磁相互作用能，即

$$\Delta E_{JI} = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \boldsymbol{B}_J \tag{2.85}$$

其中，$\boldsymbol{B}_J$ 等于电子轨道磁场 $\boldsymbol{B}_L$ 和自旋磁场 $\boldsymbol{B}_S$ 的矢量和，即

$$\boldsymbol{B}_J = \boldsymbol{B}_L + \boldsymbol{B}_S \tag{2.86}$$

通过量子力学计算，得到 μ_I 与电子磁场 B_J 的相互作用能量 ΔE_{JI} 的如下形式，并记作 ΔE_F：

$$\Delta E_F = A_J \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J} \tag{2.87}$$

式中，A_J 为磁超精细结构常数，它与能级 J 有关。经量子力学计算得

$$A_J = \frac{2\pi\hbar Rc\alpha^2 (m/m_P) g_I}{J(J+1)\left(L+\frac{1}{2}\right)}\left(\frac{Z^*}{n}\right)^3 \tag{2.88}$$

常数 A_J 的数值一般由实验测定。利用 I 与 J 耦合的矢量模型容易得到

$$\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J} = \frac{1}{2}[I(I+1) + J(J+1) - F(F+1)] \tag{2.89}$$

由此得到，考虑核自旋与电子磁场相互作用时原子的总能量为 $E = E_n + \Delta E_J + \Delta E_F$，其中第一项

为一级近似能量，$E_n \sim Rhc(Z/n)^2$；第二项是二级修正，形成能级精细结构，$\Delta E_J \sim a^2 E_n$，ΔE_J 约为 E_n 的万分之一。由式（2.87）给出的能量修正值 $\Delta E_F \sim (m/m_p) g_l \Delta E_J$，约为能量二级修正值的 1/1 836，因此，它是原子能量的三级修正，形成原子能级的超精细结构。

以量子数 F 标记的超精细能级不仅与原子状态、核磁矩大小有关，还近似地与 L 成反比，与 Z^* 成正比。因此，在主量子数 n 相同的情况下，L 越小的状态，精细分裂就越大。例如，$3P$ 态的精细分裂比 $3D$ 态大，$3S$ 态比 $3P$ 态超精细分裂更大，这是因为 $3S$ 态电子更接近核。

超精细能级数目与原子状态有关。例如，$J=0$（$F=1$）的能级不发生超精细分裂，能级是单层的，因为 $J=0$ 时，$\Delta E_J = 0$；对于 $I=1/2$ 的情况，F 只有 $(J+1/2)$ 和 $(J-1/2)$ 两个值，能级分裂成两个超精细结构。在一般情况下，超精细能级数目是（$2J$+1）或（$2I$+1）个相应于 $\boldsymbol{F}$ 取各种可能值的数目。

量子数 $\boldsymbol{F}$ 的选择定则与 $\boldsymbol{J}$ 的选择定则类似：

$$\Delta F = 0, \quad \pm 1 \qquad （F=0 \to F=0 \text{ 除外}） \tag{2.90}$$

在实验中，我们不是去测量 F 所表征的一个能级的能量修正，而是测量两个不同的 F，一般是相邻两个值 F 和 F–1 的能级间隔，典型间隔为

$$\Delta E(F) - \Delta E(F-1) \tag{2.91}$$

称为“超精细结构”，表 2.3 给出了几种常用原子的超精细分裂。

表 2.3　常用原子的超精细分裂

原　子	I	J	$F \to (F-1)$ 跃迁	精细分裂 10^6 Hz
$^{1}_{1}$H	1/2	1/2	$1 \to 0$	1 420.405 752
$^{83}_{37}$Rb	5/2	1/2	$3 \to 2$	3 035.732 439
$^{87}_{37}$Rb	3/2	1/2	$2 \to 1$	6 834.682 614
$^{133}_{66}$Cs	7/2	1/2	$4 \to 3$	9 192.631 770

从表 2.3 中可以看出，超精细分裂值的测量达到了很高的精度，说明这些分裂十分稳定，所以常用这些超精细跃迁频率作为量子频标的标准频率。“原子秒”就是以 $^{133}_{66}$Cs 原子的超精细跃迁电磁振荡周期的 9 192 631 770 倍为“秒”定义的。

2.5.2　核电四极矩效应

作为一级近似，我们可以把核内电荷当作“点”电荷或球对称分布来处理，但核物理实验表明，核电荷分布一般是旋转椭圆，只有少数原子的电荷分布是球对称的。当核电荷偏离对称时，电子与经典相互作用能量发生变化，使原子能级产生超精细分裂。

根据电动力学理论，考虑核内电荷空间分布时，核与电子电荷静电相互作用能为

$$\Delta E_Q = \iint \frac{\rho_e(r_e)\rho_n(r_n)}{|r_e - r_n|} \mathrm{d}V_e \mathrm{d}V_n \tag{2.92}$$

式中，$\rho_e(r_e)$ 和 $\rho_n(r_n)$ 分别表示在 r_e 和 r_n 处电子与核的电荷密度。当坐标原点取在核中心时，一般有 $r_n \ll r_e$，于是 $1/|r_e - r_n|$ 可以用如下展开式表示：

$$\frac{1}{|r_n - r_e|} = \frac{1}{\sqrt{r_n^2 + r_e^2 - 2r_e r_n \cos(r_e, r_n)}}$$

$$= \frac{1}{r_e}\left\{P_0[\cos(r_e, r_n)] + \frac{r_n}{r_e}P_1[\cos(r_e, r_n)] + \left(\frac{r_n}{r_e}\right)^2 P_2[\cos(r_e, r_n)] + \cdots\right\}$$

式中，$P_l[\cos(r_e, r_n)]$ 为勒让德（A.M.Legendre）函数，具体表达式为

$$P_l[\cos(r_e, r_n)] = 2^l l! \frac{d^l}{d\cos(r_e, r_n)}[\cos^2(r_e, r_n) - 1]^l$$

即有

$$P_0 = 1$$

$$P_1 = \cos(r_e, r_n)$$

$$P_2 = \frac{1}{2}[3\cos^2(r_e, r_n) - 1]$$

对应展开式的第一项有

$$\Delta E_Q^{(0)} = \iint \frac{\rho_e(r_e)\rho_n(r_n)}{r_e^2}\mathrm{d}V_e\mathrm{d}V_n$$

$$= Z_e \int \frac{\rho_e(r_e)}{r_e}\mathrm{d}V_e$$

它是把核电荷视为“点”电荷或球对称分布时与电子静电相互作用能。对应展开式的第二项有

$$\Delta E_Q^{(1)} = \iint \frac{\rho_e(r_e)\rho_n(r_n)}{r_e} r_n \cos(r_e, r_n)\mathrm{d}V_e\mathrm{d}V_n$$

$$= \int \rho_n(r_n)\mathrm{d}v_n \cdot \int [\rho_e(r_e)/r_e^3] r_e \mathrm{d}V_e$$

$$= d_n \cdot (-\varepsilon_e)$$

式中，d_n 为核的偶极矩，ε_e 为电子在核心的电场。实验中未发现核有电偶极矩，这是因为核电荷具有对称中心的缘故。进一步计算表明，当 $P_l[\cos(r_e, r_n)]$ 为奇函数时，展开式的第四项、第六项……所对应的 $\Delta E_Q^{(3)}$、$\Delta E_Q^{(5)}$、……都为零，这说明核没有电八极矩（$l = 3$）和电三十二极矩（$l = 5$）……，但具有电四极矩（$l = 2$），电十六极矩（$l = 4$），……由于电十六极矩对原子能级影响更小，故不予考虑。展开式第三项对应的是

$$\Delta E_Q^{(2)} = \iint \rho_e(r_e)\rho_n(r_n)\frac{r_n^2}{r_e^3}\left[\frac{3}{2}\cos^2(r_e, r_n) - \frac{1}{2}\right]\mathrm{d}V_e\mathrm{d}V_n \tag{2.93}$$

它是核电四极矩与电子的相互作用能。

取核的自旋轴为 Oz 轴，由于核电荷绕轴快速旋转，电荷分布平均看来是绕该轴旋转对称的，这时的核电四极矩为

$$Q = \frac{1}{e}\int \rho_n(r_n)(3z_n^2 - r_n^2)\mathrm{d}V_n \tag{2.94}$$

假设核电荷在旋转椭球内均匀分布，并设旋转轴上的椭球半径为 a，另一半径为 b，则式（2.94）简化成

$$Q=\frac{2}{5}z(a^2-b^2) \tag{2.95}$$

由此可见，对于长的椭球（$a>b$）电荷分布 $Q>0$，例如 ${}^{7}_{3}\mathrm{Li}$（$I=3/2$），$Q=+0.02\times10^{-24}\,\mathrm{cm}^2$；对于扁椭球形分布（$a<b$），$Q<0$，例如 ${}^{133}_{55}\mathrm{Cs}$（$I=7/2$），$Q=-0.003\times10^{-24}\,\mathrm{cm}^2$；对于椭球对称电荷分布，$Q=0$，例如 ${}^{16}_{8}\mathrm{O}(I=0)$。$Q$ 为核截面数量级，约为 $10^{-24}\,\mathrm{cm}^2$，由此可推算出半径为 10^{-12} cm 数量级。

如果电子总角动量为 $\boldsymbol{J}$，由于 $\boldsymbol{L}$ 绕 $\boldsymbol{J}$ 旋进，电子云具有绕 $\boldsymbol{J}$ 的柱对称性，取 $\boldsymbol{J}$ 沿 Oz 轴方向，则电场梯度可以简单地表示为

$$q_J=-(\partial E_n/\partial z)=\partial^2U/\partial z^2$$

式中，U 为电子电势。根据上述两点假设，经过计算和化简，四极矩耦合所产生的附加能量为

$$\Delta E_Q^{(2)}=\frac{1}{4}eq_JQ\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2}\right) \tag{2.96}$$

式中，θ 为矢量 $\boldsymbol{I}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 之间的夹角，q_J 与能级的量子数 J 有关，$\Delta E_Q^{(2)}$ 也是 ΔE_2 的组成部分。

我们把“四极矩耦合常数”定义为

$$B_J=eq_JQ \tag{2.97}$$

对于一个具有给定量子数 J 和 I 的超精细能级，考虑核电四极矩与电子电场梯度相互作用后，必须加上能量修正

$$\Delta E_Q^{(2)}=(B_J/4)\left[\frac{3}{2}\cos^2(I,J)-\frac{1}{2}\right]$$

把用矢量模型得到的 $\cos(\boldsymbol{I},\boldsymbol{J})$ 代入上式得到 ΔE_Q 的表达式是不精确的，卡西米尔（Casimir）用量子力学得到的修正值为

$$\Delta E_Q^{(2)}=\frac{B_J}{8}\cdot\frac{3C(C+1)-4I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)(2J-1)} \tag{2.98}$$

其中

$$C=F(F+1)-I(I+1)-J(J+1) \tag{2.99}$$

B_J 可通过对自由原子超精细结构测定而确定，也可从理论上估算。当 $I=0, 1/2$ 时，核电荷分布具有球对称性，这时 $Q=0$，$B_J=0$；当 $J=0, 1/2$ 时，电子电荷分布具有球对称性，此时，$q_J=0$，$B_J=0$。

在穆斯堡尔谱及核四极矩共振中所使用的四极矩能量修正与式（2.96）的形式不同，说明如下：在式（2.96）中已取角动量 $\boldsymbol{J}$ 的方向为 Oz 轴（场坐标系），y 轴与核坐标系（$\boldsymbol{I}$ 方向为 Oz 轴）相同，$\boldsymbol{J}$、$\boldsymbol{I}$ 夹角为 θ，在这一坐标变化中核自旋的变换关系为

$$I_z=I\cos\theta \quad 或 \quad \cos^2\theta=I_z^2/I^2 \tag{2.100}$$

将上式代入式（2.96）中，则有

$$\Delta E_Q^{(2)}=\frac{1}{8I^2}eq_JQ(3I_z^2-I^2) \tag{2.101}$$

把经典理论得到的能量表达式（2.101）换为算符则有

$$\Delta\hat{E}_Q^{(2)} = \frac{1}{8}eq_J Q\left(\frac{3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2}{I^2}\right) \tag{2.102}$$

式（2.102）相应的本征值为

$$\Delta E_Q^{(2)} = \frac{1}{8}eq_J Q\frac{3m_l^2 - I(I+1)}{I(I+1)} \tag{2.103}$$

式中，I 为核自旋，$m_l = I, I-1, \cdots, -I$ 为磁量子数，Q 仍是核坐标系的四极矩，但习惯上采用场坐标系表示，这时，$m_l = I$，$\theta = 0$。由式（2.96）得

$$\Delta E_Q^{(2)} = \frac{eq_J Q_J}{4} \tag{2.104}$$

将式（2.105）与式（2.104）中 $m_l = I$ 的结果进行比较可得

$$Q = 2Q_J\frac{(I+1)}{(2I-1)} \tag{2.105}$$

将式（2.105）代入式（2.103）得

$$\Delta E_Q^{(2)} = \frac{eQ_J q_J}{4}\left[\frac{3m_l^2 - I(I-1)}{I(2I-1)}\right] \tag{2.106}$$

由上式可见，ΔE_Q^2 与 m_l^2 有关，对 $\pm m_l$ 值，$\Delta E_Q^{(2)}(\pm m_l)$ 具有相同的核四极矩作用能量。

在一般情况下，电场梯度并非轴对称，即 $U_{xx} \neq U_{yy} \neq U_{zz}$，这里引入一个新参量

$$\eta = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{zz}} \tag{2.107}$$

η 值在 0 和 1 之间变化。若 $U_{xx} = U_{yy}$，则 $\eta = 0$，这说明电场梯度是轴对称的；若 $\eta \neq 0$，说明电场是非轴对称的，因此 η 在某种程度上是函数 U 对旋转对称轴偏离的度量。

U_{xx}、U_{yy}、U_{zz} 应满足拉普拉斯方程，值得注意的是，只有非 s 电子（固体中配位体电荷）对电场梯度有贡献，它们在核处的电荷密度为零，因此

$$U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$$

由此可知在 U_{zz}、U_{yy}、U_{zz} 三个参量中，只有两个是独立的。在非轴对称情况下，用 η、U_{xx} 作为独立参数，则式（2.106）应改写为

$$\Delta E_Q^{(2)} = \frac{eq_J Q_J}{4I(2I-1)}[3m_l^2 - I(I-1)]\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \tag{2.108}$$

综合考虑核自旋效应和核电四极效应，原子总能量取三级近似值，即超精细能级的能量为

$$E = E_n + \Delta E_J + \Delta E_y + \Delta E_Q^{(2)}$$

$$E = E_J + \Delta E_F + \Delta E_Q^{(2)} \quad （因为 E_J = E_n + \Delta E_J）$$

将式（2.87）和式（2.98）代入上式，并化简得

$$E_F = E_J + \frac{1}{2}A_J C + \frac{B_J}{8}\left[\frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)}\right] \tag{2.109}$$

通常电四极矩效应比核自旋效应小，数量级关系为 $\Delta E_Q^{(2)} / \Delta E_F \cong B_J / A_J$。例如，对 Na 原子 $3^2\mathrm{P}_{3/2}$

态，$B_J / A_J \cong 0.14$，即 ΔE_Q 不到 ΔE_F 的十分之一。因此，在讨论能级超精细结构时，应首先考虑核自旋效应，然后再考虑核电四极矩效应。电四极矩效应一般是叠加在核自旋磁效应上的，它使各分裂能级位置有微小移动。例如，^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb, ^{202}Hg 等，它们的 $I = 3/2$，能级的超精细分裂为

$$J = 1/2, \quad E_2 - E_1 = 2A_{1/2}$$

$$J = 3/2, \quad E_3 - E_2 = 3A_{3/2} + B_{3/2}$$

$$E_2 - E_1 = 2A_{3/2} - B_{3/2}$$

$$E_1 - E_0 = A_{3/2} - B_{3/2}$$

当然在 $\Delta E_F = 0$ 的情况下，核电四极矩效应便是主要的了。

2.5.3 同位素效应

我们知道，大多数元素是由一些同位素原子组成的。一种元素的不同同位素具有相同数目和核外电子排列，它们谱线的粗结构是相同的。但是，它们的谱线仍然因核质量不同而有差异，不同同位素的谱线彼此互有移动，成为同位素线位移，它对光谱线的影响与核自旋磁矩效应有相同数量级，所以有人把不同同位素线位移叠加形成的光谱结构也称为超精细结构。显然它与前面提到的核磁矩效应和电四极效应有本质上的差别：同位素效应表现为能级或谱线平移；元素的不同同位素具有不同的超精细结构谱线，它们的塞曼分裂情况也不同，这可以用来区别不同同位素的谱线。

同位素线位移通常是由质量效应和体积效应产生的，这里只讨论质量效应。

我们知道，原子的里德伯常数和能量都与约化质量 μ 有关，μ 取决于核的质量，所以 μ 随同位素的不同而不同。在核质量为 m_1 和 m_2 的同位素中，相应能量 E_1 和 E_2 的比值为

$$E_2 / E_1 = \mu_2 / \mu_1 \cong 1 + \left(\frac{m}{M_1} - \frac{m}{M_2} \right) \tag{2.110}$$

两种同位素的跃迁谱线发生移位，相对移位（以波数表示）如下：

$$\Delta\tilde{\nu} / \tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{E_1} \approx \frac{m(M_2 - m_1)}{M_1 M_2} \tag{2.111}$$

同位素移位与核质量近似成反比。对于轻元素，核质量在不同同位素之间有较大的相对变化。例如，在氢和氘同位素混合物中 $(M_D : M_H = 2)$，谱线的同位素线位移为 $\Delta\tilde{\nu} / \tilde{\nu} = m / 2M \approx 1/4000 \approx 10^{-4}$，这是一个比较大的值，实际上，它比氢的精细结构还大。

对于重元素，由于 L-S 耦合随 Z 的四次方增加，很快地超过同位素效应。例如 ^{39}K、^{41}K$(Z = 19)$ 精细结构的共振线分别为 766.5 nm 和 769.9 nm 的双线结构，$\Delta\tilde{\nu} / \tilde{\nu}$ 为 4.4×10^{-3}，而同位素线位移 $\Delta\tilde{\nu} / \tilde{\nu}$ 仅约为 10^{-6}。同样，天然铷（Rb）的四个同位素 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb$(Z = 37)$ 的同位素线位移 $\Delta\tilde{\nu} / \tilde{\nu}$ 也差不多仅为 10^{-6} 数量级。

实际上核磁矩、电四极矩效应与同位素效应同时存在，而且使能级和谱线的超精细结构变得更加复杂。例如，铷原子第一振线 D_1（$\lambda = 794.7$ nm）由于核自旋效应使其分裂成两条超精细成分（A，B 线和 a，b 线）。铷的两种同位素（^{85}Rb 和 ^{87}Rb）的超精细能级间隔各不相同，分别是 3036 MHz 和 6835 MHz，结果使天然铷的共振线由 A、B 和 a、b 四条线组成超精细结构。

第3章　物 质 磁 性

磁性材料是古老而用途十分广泛的功能材料。物质的磁性现象可以追溯到遥远的古代，早在春秋时代的《管子》、战国时代的《吕氏春秋》中就有关于“慈石”和“慈石召铁”的记载。在大约公元前 4 世纪又有关于天然磁铁矿（Fe_3O_4）的记载。在公元前 3 世纪，我国发明了指南器（司南）。国外在公元前 6 世纪也有关于磁性的记载。

磁性是物质的一种基本属性，从微观粒子到宏观物体，乃至宇宙天体，都具有某种程度的磁性。宏观物体的磁性有多种形式，从弱磁性的抗磁性、顺磁性、反铁磁性到强磁性的铁磁性、亚铁磁性，它们具有不同的形成机理。研究物质磁性及其机理是现代科学技术各个领域的一项重要内容。由于物质磁性在现代科学技术中有着重要应用，且磁性材料已经成为功能材料的一个重要分支。特别是 20 世纪 60 年代以来，以 $SmCo_5$、Sm_2Co_{17}、Nd-Fe-B 为代表的稀土永磁材料的相继问世，标志着人类使用磁性材料进入了一个新时代。因此，从研究物质磁性及其形成原理出发，探讨提高磁性材料性能的途径、开拓磁性材料新应用领域已经成为当代磁学的主要研究内容。

3.1　磁性材料的磁学特征

在第 2 章中我们已从宏观物质的结构出发，讨论了原子的磁性，从而知道宏观物质都毫无例外地是磁性物质。电子的质量比质子、中子的质量小 3 个数量级，这使电子的磁矩约比质子、中子的磁矩约大 3 个数量级。所以，宏观物质的磁性主要由电子的磁矩所决定。下面在第 2 章的基础上进一步介绍描述物质磁性的基本物理量，以及介绍磁性材料的磁学特征。

我们知道，宏观物质的磁性主要来自它内部电子的磁性。按现代磁学理论，当把物质分子或原子中各个电子对外界产生的磁效应的总和用一个等效圆电流来表示时，这种分子电流就具有一定的磁矩，称为分子磁矩，如图 3.1(a)所示，并对外有磁性。其实人们在认识磁性时发现，天然磁性体有两个磁极，当这个天然磁性体可自由旋转时，一个磁极指向北（称为北极，或 N 极），另一个磁极指向南（称为南极，或 S 极）。这两个磁极最直观的表现是两个磁体之间同性磁极相互排斥，异性磁极相互吸引。进一步的研究发现，磁性体的两个磁极总是同时存在，即把磁性体分割成无论多么小的基元，总是存在南、北两个磁极。根据这一现象，人们提出了元磁偶极子的假设，所谓元磁偶极子是指强度相等、极性相反并且其距离无限接近的一对“磁荷”。设元磁偶极子的磁极强度 N 极为 $+m$ 、S 极为 $-m$ ，磁极间距离矢量为 $\boldsymbol{l}$（从 S 极指向 N 极），则该元磁偶极子的磁偶极矩矢量 $\boldsymbol{j}$ 为

$$\boldsymbol{j} = m\boldsymbol{l} \tag{3.1}$$

$\boldsymbol{j}$ 的方向为 $-m$ 指向 $+m$ ，如图 3.1(b)所示，在 MKSA 单位制中，$\boldsymbol{j}$ 的单位为 $\mathrm{Wb \cdot m}$ 。

(a) 分子电流产生的磁矩　　(b) 元磁偶极子的磁偶极矩矢量

图 3.1　分子电流的磁矩、元磁偶极子的磁偶极矩矢量

虽然磁偶极子的强弱可以由磁偶极矩来表示，但实际上往往很难精确地确定磁极的位置，从而确定磁偶极矩的大小。磁偶极子的磁性的大小和方向可以用磁矩来表示。磁矩定义为磁偶极子等效的平面回路的电流和回路面积的乘积，即

$$\boldsymbol{\mu}_m = i\boldsymbol{S} \tag{3.2}$$

μ_m 的方向遵从右手螺旋定则，μ_m 的单位为 $\mathrm{A\cdot m^2}$。

磁偶极子的磁偶极矩 $\boldsymbol{j}$ 与电流回路元的磁矩 $\boldsymbol{\mu}_m$，它们虽有自己的单位和数值，却都是表征磁偶极子磁性强弱和方向的物理量，两者之间有如下关系：

$$\boldsymbol{j} = \mu_0 \boldsymbol{\mu}_m \tag{3.3}$$

式中，$\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}\,\mathrm{H\cdot m^{-1}}$ 为真空磁导率。

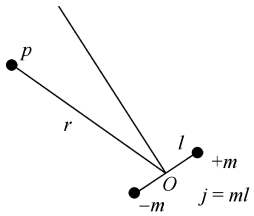


图 3.2　磁偶极子产生的磁场强度

在对磁偶极子相互作用的研究中，提出了磁场的概念，即认为磁偶极子与磁偶极子间的作用是通过磁场进行的。一个磁偶极矩为 $\boldsymbol{j}$ 的磁偶极子，当取磁偶极子的中点为坐标原点 O 时，如图 3.2 所示，在距原点为 r 的 p 处（$r \gg |\boldsymbol{l}|$）产生的磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 为

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{4\pi\mu_0}\left[-\frac{\boldsymbol{j}}{r^3} + \frac{3(\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r^5}\right] \tag{3.4}$$

μ_0 为真空磁导率，$\boldsymbol{H}$ 的单位为 $\mathrm{A\cdot m^{-1}}$。

对于宏观物质，单位体积内磁偶极矩的矢量和被定义为磁极化强度，用 $\boldsymbol{J}$ 表示

$$\boldsymbol{J} = \frac{\sum_{i=1}^{n} j_i}{\Delta V} \tag{3.5}$$

$\boldsymbol{J}$ 的单位为 $\mathrm{Wb\cdot m^{-2}}$，该单位称为特斯拉（T）。由“分子电流”的观点，宏观物质的磁化强度被定义为单位体积内所有“分子电流”磁矩的矢量和，用 $\boldsymbol{M}$ 表示

$$\boldsymbol{M} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mu_{mi}}{\Delta V} \tag{3.6}$$

$\boldsymbol{M}$ 的单位为 $\mathrm{A\cdot m^{-1}}$。显然，$\boldsymbol{J}$ 和 $\boldsymbol{M}$ 有如下关系：

$$\boldsymbol{J} = \mu_0 \boldsymbol{M} \tag{3.7}$$

通常将磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 与外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的关系表示为

$$\boldsymbol{M} = \chi \boldsymbol{H} \tag{3.8}$$

χ 被称为物质的磁化率，是外磁场 $\boldsymbol{H}$ 及温度 T 的函数，在 MKSA 单位制中，$\boldsymbol{M}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 的单位同为 $\mathrm{A \cdot m^{-1}}$，χ 是无量纲的量。

3.2　磁学的基本量及单位制

在磁学研究中，为了表征宏观物质的磁性，需要规定若干磁学量。在实际应用中，由于历史上对磁性的起源曾有不同的认识，也由于使用的单位制不同，对磁学量的定义曾经存在着两套不同的系统。一套是 MKSA 制，这就是目前国际上通用的国际单位制（SI），另一套是在物理学中采用的高斯单位制（CGS），下面分别予以介绍。

在 SI 制中，将电流 $I = 1\,\mathrm{A}$ 通过直导线，在距导线 $r = (1/2\pi)\,\mathrm{m}$ 处得到的磁场强度，规定为一个磁场强度单位，即 $\mathrm{A \cdot m^{-1}}$。在这套单位中，磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 是主导量。凡涉及磁场与其他物理量的相互作用（如在力、能量、力矩的公式中）都必须使用磁感应强度 $\boldsymbol{B}$。磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 只是一个辅助量，很少单独使用，仅用来计算电流的磁效应。

磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 的定义是通过安培公式给出，为

$$\mathrm{d}\boldsymbol{F} = I\mathrm{d}\boldsymbol{l} \times \boldsymbol{B} \tag{3.9}$$

即，如果试探电流元 $I\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 在空间某位置所受的磁力为 $\mathrm{d}\boldsymbol{F}$，则该位置的磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 应由上式求得。$\boldsymbol{B}$ 的单位为 $\mathrm{N \cdot (A \cdot m)^{-1}}$，也称为特斯拉（T）。这一单位与磁极化强度矢量的单位 $\mathrm{Wb \cdot m^{-2}}$ 完全相同。在磁介质中，磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 满足如下的安培环路定理：

$$\oint_L \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \mu_0 \sum_{L内} (I_0 + I') \tag{3.10}$$

上式左边为 $\boldsymbol{B}$ 的环路积分，I_0 为环路所包围的传导电流，I' 为环内所包围的分子电流，μ_0 为真空磁导率。按照磁化强度起源于分子电流的概念，磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 与分子电流 I' 之间有如下关系：

$$\oint_L \boldsymbol{M} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \mu_0 \sum_{L内} I' \tag{3.11}$$

磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 为

$$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0} - \boldsymbol{M} \tag{3.12}$$

这样 $\boldsymbol{H}$ 满足如下关系：

$$\oint_L \boldsymbol{H} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \sum_{L内} I_0 \tag{3.13}$$

$\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 的关系还可用磁导率来描述，即

$$\boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H} = \mu_r \mu_0 \boldsymbol{H} \tag{3.14}$$

式中，$\mu = \mu_r \mu_0$ 称为绝对磁导率，μ_r 称为相对磁导率，也称磁导率。引入 $\boldsymbol{M} = \chi \boldsymbol{H}$，则有

$$\mu_r = 1 + \chi \tag{3.15}$$

χ 为磁化率。从上式可看出，磁导率是表征磁体的磁性、导磁性及磁化难易程度的一个磁学

量。在 SI 单位制中，绝对磁导率 $\mu = \mu_r \mu_0 = B / H$，但材料科学中一般不用 μ 值，而是采用相对磁导率 $\mu_r = \mu / \mu_0$，这也是通常所说的材料的磁导率。

在磁学量中，除了国际单位制（SI）外，还有在物理学中常用的高斯单位制（CGS）。CGS 单位又称绝对电磁单位制（EMU），它是早期使用的一种单位制。在这种单位制中，所有的磁学量都是通过磁偶极的概念来建立的。磁化强度被定义为单位体积内磁偶极矩的矢量和

$$\boldsymbol{M} = \frac{\sum_i (m\boldsymbol{l})_i}{\Delta V} \tag{3.16}$$

单位为高斯，式中 $m\boldsymbol{l}$ 为元磁偶极子和磁矩。

磁场强度被定义为单位“磁荷”在磁场中所受到的磁力

$$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{F}}{m} \tag{3.17}$$

$\boldsymbol{H}$ 的方向为正“磁荷”的受力方向。当 m 的单位为单位“磁荷”、$\boldsymbol{F}$ 的单位为达因时（dyn），$\boldsymbol{H}$ 的单位为奥斯特（Oe）。

引入磁感应强度 $\boldsymbol{B}$，使之满足如下关系：

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi \boldsymbol{M} \tag{3.18}$$

这样定义的 $\boldsymbol{B}$ 具有如下性质：

（1）$\oint_S \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = 0$，即磁感应强度闭合面积分等于零，表示磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 的磁力线是闭合的；

（2）$B_{2n} - B_{1n} = 0$，这说明磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 的法线分量在磁介质的界面上是连续的。

上述性质说明，磁介质中 $\boldsymbol{B}$ 的行为类似于自由空间中 $\boldsymbol{H}$ 的行为。

同时，从以上介绍还可以清楚地看出，在 CGS 单位制中，$\boldsymbol{M}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 有明确的物理意义，是基本物理量，而 $\boldsymbol{B}$ 只是一个导出量。这与 MKSA 单位制有明显的不同。

$\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 的关系也可以用磁导率 μ 来表示

$$\boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H} \tag{3.19}$$

$\boldsymbol{B}$ 的单位为高斯，与奥斯特有相同的量纲，因此 μ 是一个无量纲的量。由 $\boldsymbol{M} = \chi \boldsymbol{H}$，还可以进一步得到

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \tag{3.20}$$

这与 MKSA 单位制中的关系也不一样。

在表 3.1 中列出了常用磁学量在两种单位制中的单位及其变换关系。

表 3.1　常用磁学量在两种单位制中的单位及其变换关系

磁　学　量	符　号	SI 单位制	EMU（高斯制）	由 EMU 变换为 SI 单位制时的相乘因数
磁场强度	$\boldsymbol{H}$	$\mathrm{A \cdot m^{-1}}$	Oe	$10^3 / 4\pi$
磁感应强度	$\boldsymbol{B}$	T	Gs	10^{-4}
磁化强度	$\boldsymbol{M}$	$\mathrm{A \cdot m^{-1}}$	Gs	10^3
磁极化强度	$\boldsymbol{J}$	—	—	—
磁通量	φ	Wb	Mx	10^{-8}
磁矩	$\boldsymbol{\mu}$	$\mathrm{A \cdot m^2}$	emu	—
磁学量的关系		$\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M})$	$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M}$	—
μ 与 χ 的关系		$\mu_r = 1 + \chi$	$\mu_r = 1 + 4\pi\chi$	—

3.3　磁性物质分类

不同物质的磁化率 χ 值相差很大，根据 χ 的符号、量值以及随温度、磁场的变化关系，可将磁性物质分为抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性质、螺旋型磁结构、散磁性磁结构 7 种不同类型物质（见参考文献[9]）。下面先简单介绍这几种物质特性。

3.3.1　抗磁性物质

抗磁性物质是一类弱磁性物质。它的主要特征是相对磁化率 $\chi<0$，即它在外磁场中产生的磁化强度与磁场反向。如果磁场不均匀，这类物质的受力方向指向磁场减弱的方向。此外，这类物质的磁化率绝对值非常小，仅为 $10^{-7}\sim10^{-6}$。典型抗磁性物质的 χ 值不随温度的变化而变化。

抗磁性的机理是：外磁场穿过电子轨道时，引起的电磁感应使轨道电子加速，由楞次定律知道，轨道电子的这种加速引起的磁通，总是与外磁场方向相反，因而抗磁性物质的磁化率为负值。

上述电磁感应引起的电子轨道运动的变化称为拉莫进动。物质的抗磁性也可以用拉莫进动来解释。运动电子的动量矩 $\boldsymbol{p}_l$ 与磁场 $\boldsymbol{H}$ 成任意角度 θ，如图 3.3 所示。所以对应于 $\boldsymbol{p}_l$ 磁矩为

$$\boldsymbol{\mu}_l=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{p}_l$$

式中比例系数用 γ_l 表示，即 $\gamma_l=-e/2m_e$ 称为旋磁比，电子轨道旋磁比为负值。该磁矩在磁场中受到力矩 $\mu_0\boldsymbol{\mu}_l\times\boldsymbol{H}$ 的作用，由动量定理得

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_l}{\mathrm{d}t}=\mu_0\boldsymbol{\mu}_l\times\boldsymbol{H}=\gamma_l\boldsymbol{p}_l\times\boldsymbol{H} \tag{3.21}$$

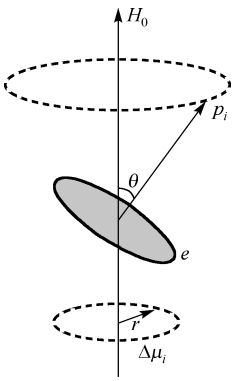


图 3.3　电子轨道的拉莫进动

当考虑磁场 $\boldsymbol{H}$ 与 z 轴重合时，可求得 $\boldsymbol{p}_l$ 对时间的一次微商在 xOy 平面上的分量，从而进一步求上式对时间的二次微商，可得 p_{lx}、p_{ly} 在 xOy 平面以角速度 $\omega_l=\mu_0\gamma_l H=\dfrac{\mu_0 e}{2m_e}H$ 绕磁场方向旋转，这就是动量矩 $\boldsymbol{p}_l$ 绕磁场的拉莫尔进动（详细论述见 2.1.1 节）。

拉莫尔进动使电子产生了附加的轨道动量矩 $\Delta\boldsymbol{p}_l$，其大小为

$$\left|\Delta\boldsymbol{p}_l\right|=m_e\omega_l\overline{r^2} \tag{3.22}$$

式中 $\overline{r^2}$ 为电子轨道半径在垂直于磁场 $\boldsymbol{H}$ 的平面上投影的均方值，相应于 $\Delta\boldsymbol{p}_l$ 磁矩为

$$\Delta\boldsymbol{\mu}_l=-\frac{e}{2m_e}\Delta\boldsymbol{p}_l=-\frac{\mu_0 e^2}{4m_e}H\overline{r^2} \tag{3.23}$$

$\Delta\boldsymbol{\mu}_l$ 就是拉莫尔进动电子对轨道角动量的改变所产生的附加磁矩，其方向与外加磁场 $\boldsymbol{H}$ 的方向相反，亦即拉莫尔进动使原子产生抗磁效应。

3.3.2 顺磁性物质

这类物质是一种弱磁性物质，它的特征是磁化率 $\chi > 0$，但数值很小，为10^{-6} ～10^{-5} 的数量级。多数顺磁物质的磁化率 χ 随温度的升高而下降，即 χ^{-1} 与 T 成线性关系，这一关系称为顺磁性居里定律，下面给出简单推导。

对于顺磁性材料，经典顺磁性朗之万（P.Langevin）理论认为，原子磁矩之间无相互作用，为自由磁矩，亦即原子磁矩可以取所有方向，而仅为热平衡下的无规则分布。但是当受到外加磁场作用后，原子磁矩的方向有沿着接近外磁场方向做择优分布的趋势，因而引起顺磁磁化强度。

设顺磁体内有 N 个原子。当某个原子磁矩$\boldsymbol{\mu}$与外磁场 $\boldsymbol{H}$ 间的夹角为θ时，其磁场能量为 $U = -\mu_0 \mu \cos\theta$，其中 μ_0 为真空中的磁导率，μ 为相对磁导率。由于原子磁矩取这个方向的概率与玻尔兹曼因子成正比，而玻尔兹曼因子为

$$\exp\left(\frac{-U}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{kT}\cos\theta\right)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数，因此，一个原子磁矩与磁场夹角在空间θ和$\theta + \mathrm{d}\theta$之间的概率为

$$z(\theta) = \frac{\exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{kT}\cos\theta\right)\sin\theta \mathrm{d}\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{kT}\cos\theta\right)\sin\theta \mathrm{d}\theta}$$

按照经典统计理论，这一系统的状态和为

$$Z(H) = \left[\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{kT}\cos\theta\right)\sin\theta \mathrm{d}\theta\right]^N = \left[\frac{4\pi kT}{\mu_0 \mu H}\cdot \sinh\left(\frac{\mu_0 \mu H}{kT}\right)\right]^N$$

若 N 为单位体积内的分子数，则该系统的磁化强度为

$$\boldsymbol{M} = \frac{kT}{\mu_0}\cdot\frac{\partial}{\partial H}\ln Z(H) = N\mu\left(\coth\frac{\mu_0 \mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 \mu H}\right)$$

令 $\alpha = \dfrac{\mu_0 \mu H}{kT}$，代入上式得

$$\boldsymbol{M} = N\mu\left(\coth\alpha - \frac{1}{\alpha}\right) = N\mu L_{\infty}(\alpha) \tag{3.24}$$

下标 ∞ 表示 θ 的分布是连续的。其中 $L_{\infty}(\alpha) = \left(\coth\alpha - \dfrac{1}{\alpha}\right)$ 称为**朗之万函数**，式（3.24）称为顺磁性朗之万方程。

在弱磁场（或高温）情形下，$\mu_0 \mu H \ll kT$，即 $\coth\alpha = \dfrac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} = \dfrac{1}{\alpha} + \dfrac{\alpha}{3}$，则有

$$L_{\infty}(\alpha) \approx \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^2}{45} + \cdots$$

取 $L_\infty(\alpha)$ 的一级近似，则有 $\boldsymbol{M}=N\mu L_\infty(\alpha)=\dfrac{N\mu_0\mu^2}{3kT}H$，由此可求出顺磁化率为

$$\chi=\frac{N\mu_0\mu^2}{3kT}=\frac{C}{T} \tag{3.25}$$

此即为顺磁性居里定律，式中 $C=\dfrac{N\mu_0\mu^2}{3k}$ 为居里常数。

当磁场足够强时，$\mu_0\mu H\gg kT$，$\coth\alpha\to 1$，得出

$$M=N\mu L_\infty(\alpha)=N\mu=M_0$$

这时顺磁物质达到饱和磁化，因而 M_0 称为绝对饱和磁化强度，等于所有原子磁矩的总和。注意，饱和磁化强度是在给定温度下可获得的磁化强度的最大值，所以该式表明在磁场足够强时，原子磁矩可与外磁场方向趋于相同。图 3.4 所示为朗之万函数曲线，其中虚线为 $M=N\mu L_\infty(\alpha)$ 的关系曲线，实线为 $L_\infty(\alpha)-\alpha$ 的关系曲线。

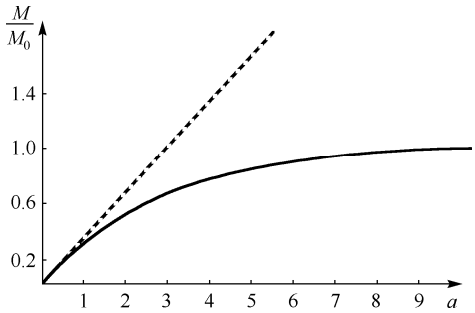


图 3.4　朗之万函数曲线

需要说明的是，朗之万的顺磁性理论属于经典统计理论，在经典统计理论中不应该得出物质具有磁性的结果。因为理论已经证明：将玻尔兹曼统计应用于一个受外磁场作用的原子系统，当系统达到稳定状态时，其磁化率等于零（范列温定律）。朗之万的顺磁性理论之所以得出 $\chi\neq 0$ 的结果是因为首先假定了组成物质的原子（或离子）具有一个固定的磁矩，而这一假定正是量子力学的结果。所以，我们说朗之万理论实际上已经包含了量子力学的内容。如果进一步考虑到量子力学中电子角动量取向的量子化规则，还可改进朗之万的理论结果。

按照量子力学理论，电子的轨道角动量和自旋角动量在外磁场中的取向是量子化的，因而原子的总角动量和总磁矩在外磁场中的取向也是量子化的。即对不同磁矩取向的统计平均归结为对原来简并的 $(2J+1)$ 个量子态分裂能级求统计平均。设原子磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的绝对值为 $|(\boldsymbol{\mu})|=g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$，则在磁场方向的分量为

$$(\boldsymbol{\mu})_H=m_J g\mu_B \tag{3.26}$$

式中 $m_J=-J,-J+1,\cdots,0,\cdots J-1$，$J$ 为磁量子数，与朗之万函数一样，按照磁矩这一取向方式，系统的状态和为

$$Z(H)=\left[\sum_{m_J=-J}^{+J}\exp\left(\frac{\mu_0 m_J g\mu_B}{kT}H\right)^N\right] \tag{3.27}$$

得到磁化强度

$$M=NJg\mu_B\left[\frac{\sum\limits_{m_J=-J}^{+J}\dfrac{m_J}{J}\exp\left(\dfrac{m_J}{J}\alpha\right)}{\sum\limits_{m_J=-J}^{+J}\exp\left(\dfrac{m_J}{J}\alpha\right)}\right]=NJg\mu_B B(\alpha) \tag{3.28}$$

式中，$B(\alpha)$ 称为布里渊函数，$\alpha=\dfrac{\mu_0 gJ\mu_B H}{kT}=\dfrac{\mu_0\mu H}{kT}$。$B(\alpha)$ 与朗之万函数相似，且在 $J\to\infty$ 的极限情况下，完全一致。布里渊函数是在量子力学领域内对朗之万函数的修正。

3.3.3 铁磁性物质

铁磁性物质是一类强磁性物质，这类物质的主要特点是：①材料中的自旋平行排列，而导致自发磁化，因而其 $\chi>0$，χ 的数值一般为 $10^{-1}\sim10^{5}$；② χ 不但随温度 T 和 H 而变化，而且与磁化历史有关；③存在磁性变化的临界温度——居里温度 T_c，当温度低于 T_c 时，呈铁磁性，当高于 T_c 时，呈顺磁性。

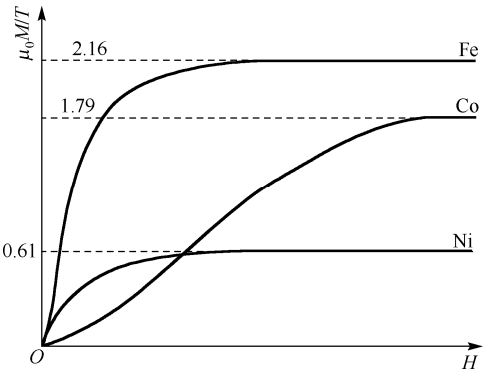


图 3.5 Fe、Co、Ni 的磁化曲线

金属 Fe、Co、Ni、Gd 以及金属与其他元素的合金，少数铁元素的化合物（EuO、$GdCl_3$）均属于铁磁性物质。图 3.5 所示为 Fe、Co、Ni 的磁化曲线，纵坐标上给出了每一种金属饱和磁化强度 M_S，但横坐标上并没有给出相应的磁场强度，这是因为在 $M=0$ 到 $M=M_S$ 的磁化过程中，磁化场 H 为结构敏感量，而饱和磁化强度 M_S 不是结构敏感量。该图主要强调物质的饱和磁化强度。

在宏观磁性上，铁磁性物质具有以下特征：

具有高饱和磁化强度是一切磁性物质的共同特点。例如，对于单晶纯铁在 $10^3\sim10^4\,\mathrm{A\cdot m^{-1}}$ 大小的磁场下，就可以磁化到（达到 2T 左右）饱和磁化状态。也有一些铁磁性物质的饱和磁场高达 $10^6\,\mathrm{A\cdot m^{-1}}$，此即永磁材料。

所有铁磁性材料都存在磁性消失的温度，称为**居里温度**（或居里点），常用 T_c 表示。当温度低于 T_c 时，它呈现铁磁性；当温度高于 T_c 时，则呈顺磁性。居里温度是铁磁性物质由铁磁性转变为顺磁性的临界温度。进一步的研究表明，当温度达到**居里温度**时，某些物理量表现出反常行为，例如比热突变、热膨胀系数突变、电阻温度系数突变等。按照相变分类，这些变化属于二级相变，**居里温度**则为二级相变点。

铁磁性物质的典型磁化曲线和磁滞回线如图 3.6 所示。磁化曲线为 $OABC$，其中 OA 为初始阶段，AB 为上升阶段，之后上升变慢，在 C 点达到饱和磁化，这时对应的磁化强度为饱和磁化强度，用 M_s 表示。

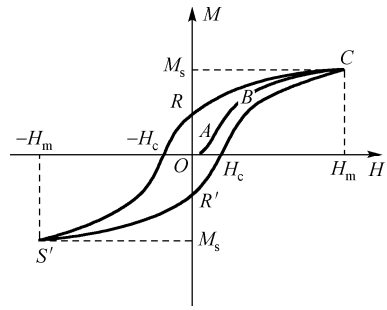


图 3.6 铁磁性物质的磁化曲线和磁滞回线

如果从磁化曲线的 C 点（$H=H_m$）逐渐减小磁场，磁化强度 M 将沿另一条曲线 CR 下降，至 $H=0$ 时所对应的磁化强度 M_r 称为剩余磁化强度。

再继续沿相反方向增加磁场，M 继续下降。与 $M=0$ 对应的磁场 $-H_c$ 称为内禀矫顽力，记为 ${}_M H_c$。当磁场反方向增加到 $-H_m$ 时，M 在反方向达到饱和。之后，磁场由 $-H_m$ 回升到 $+H_m$ 时，磁化强度沿曲线 $S'R'C$ 回到 C 点，完成了一条回线。

在反磁化过程（CRS' 曲线）中，磁化强度的变化总是落后于磁场的变化，这种现象称为磁滞现象，上述回线称为磁滞回线。当磁化场的最大值达到技术饱和所需要的磁场值时，对

应的磁滞回线称为饱和磁滞回线。由此可见，如果磁滞回线的起点不是 C 点，而是从 $H_1<H_m$ 的某点 B 起变化一周，则磁滞回线变得扁平些。继续减小 H，不但 M_s 减小，H_c 也减小。如此下去，当 $H\to 0$ 时，回线变为通过 O 点的可逆曲线。到 $H=0$ 时，铁磁体则完全退磁。这就提供了一种有效技术退磁方法。

如果以磁感应强度 B 为纵坐标，以 H 为横坐标作磁化曲线和磁滞回线，则其形状略有不同。这时相应的饱和磁化强度 M_s 是饱和磁感应强度 B_s，相应的剩磁化强度 M_r 是剩磁感应强度 B_r，两者的关系是

$$B_s=\mu_0 M_s,\quad B_r=\mu_0 M_r \tag{3.29}$$

矫顽力 H_c 也与前不同，通常以 ${}_BH_c$ 代表 B 对 H 磁滞回线上的矫顽力。对于高矫顽力的铁磁体，有

$${}_M H_c - {}_B H_c \approx M_s \tag{3.30}$$

以上所述是在一定温度下的磁化曲线（等温磁化曲线）。在不同温度下，铁磁体的磁化曲线是不同的。

大多数铁磁性物质具有一定的晶体结构并存在磁晶各向异性。例如，铁在大约 900℃以下为体心立方结构（α 相），在 900～1400℃之间为面心立方结构（γ 相），在大约 1400℃以上又变为体心立方结构（δ 相）。在对铁磁性单晶体做磁性测量时发现，当磁场加在不同晶轴方向时磁化曲线的形状不同，在某些晶轴方向晶体容易磁化，在另一些晶轴方向则不容易磁化，这种现象称为磁晶各向异性。磁晶各向异性的强弱由磁晶各向异性常数决定，磁晶各向异性是影响磁性材料磁导率、剩磁化强度和矫顽力的重要因素，也是表征铁磁性物质的重要参量。

铁磁性材料存在磁致伸缩现象。铁磁性物质在磁化过程中伴随磁化状态的变化而产生的长度和体积的变化称为磁致伸缩，其中长度的变化称为线磁致伸缩。线磁致伸缩的大小用伸缩系数来表示，它被定义为磁化前后长度的相对变化，即

$$\lambda=\frac{l-l_0}{l_0} \tag{3.31}$$

实验表明：平行于磁场方向（纵向）和垂直于磁场方向（横向）的 λ 值明显不同，铁的纵向 λ 值为正（在较低磁场范围内），镍的纵向 λ 值为负，各种铁磁性合金的 λ 值皆随成分而变化。线磁致伸缩系数 λ 值随磁场强度的增加而发生变化，最后趋于一个稳定值，这个值被称为铁磁物质的饱和磁致伸缩系数，用 λ_s 来表示。

磁致伸缩现象不但对材料磁性的起始磁导率和矫顽力有重要的影响，而且有广泛的应用，例如，利用在交变磁场中的磁致伸缩效应可以制作超声波发生器和接收器，还可利用这一效应制成力、速度、加速度的传感器等。

铁磁性材料的饱和磁化强度与温度有一定的关系。随着温度的升高，饱和磁化强度减小。温度升高时，饱和磁化强度最初变化缓慢，不久后开始快速降低，最后与温度横轴相接近。将曲线末端延长，与横轴相交，其交点即为**铁居里点** T_c。

以上是铁磁性物质的主要特征。

3.3.4　反铁磁性和亚铁磁性物质

反铁磁性物质在所有的温度范围内都具有正的磁化率（$\chi>0$），其值约为 10^{-5}～10^{-3}，

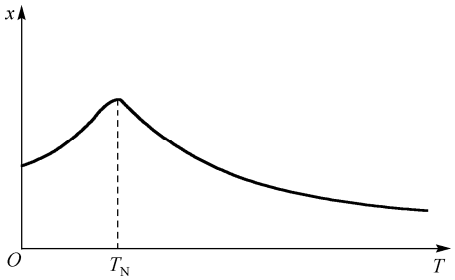


图 3.7 反铁磁物质磁化率随温度的变化

是一类弱磁性物质，但是其磁化率随温度有着特殊的变化规律。如图 3.7 所示，为反铁磁性物质磁化率随温度的变化关系。随着温度的降低，反铁磁性的磁化率先增大，经过一极大值后降低。该磁化率的极大值所对应的温度称为奈尔温度，用 T_N 表示。在 T_N 温度以上，反铁磁物质表现出顺磁性；在 T_N 温度以下物质表现出反铁磁性。物质的奈尔温度通常远低于室温，因此为了确定一种常温下为顺磁性的物质在低温下是否为反铁磁性，需要在很低的温度下测量它的磁化率。

反铁磁性物质大多是离子化合物，如氧化物、硫化物和氯化物等，反铁磁性金属主要有铬和锰。反铁磁性物质比铁磁性常见得多，现发现有 100 多种这类物质。但反铁磁性物质一直没有得到实际的应用，尽管如此，反铁磁性的研究还是具有重大的科学价值，它为亚铁磁性理论的发展提供了坚实的理论基础。

亚铁磁性物质存在与铁磁性物质相似的宏观磁性：在居里温度以下，存在按磁畴分布的自发磁化，能够被磁化到饱和，存在磁滞现象；在居里温度以上，自发磁化消失，转变为顺磁性。亚铁磁性物质同铁磁性物质有相似之处，它是较晚发现的一类磁性物质，这类物质在 1930—1940 年间被大量研究，直到 1948 年奈尔命名了亚铁磁性，并提出了亚铁磁性理论。

各种类型的铁氧体材料均属于亚铁磁性物质，其中常见的有：

①尖晶石型铁氧体，如 Fe_3O_4、$NiFe_2O_4$ 等；②磁铅石型铁氧体，如 $BaFe_{12}O_{19}$、$SrFe_{12}O_{19}$ 等；③石榴石型铁氧体，如 $Y_3Fe_5O_{12}$、$Sm_3Fe_5O_{12}$ 等；④钙钛石型铁氧体，如 $LaFeO_3$。

这类铁氧体材料通常采用陶瓷烧结工艺制备。以镍铁氧体为例，先是将 NiO 和 Fe_2O_3 粉末混合，再压制成所需的形状，最后在高于 1200℃的温度下烧结。这样得到的成品通常硬而脆。铁氧体具有很高的电阻率，一般为金属的 10^6 倍以上。在交流磁场中使用时，铁氧体不会像金属一样会产生较大的涡流损耗。因此铁氧体在高频领域是一类理想的磁性材料。

第 4 章　永 磁 材 料

永磁材料是指磁化后去掉外磁场，仍能保留磁性，并能经受一定强度的外加磁场干扰的一种功能材料。永磁材料的主要磁性能指标有剩磁（剩余磁化强度 M_r 或剩余磁感应强度 B_r）、矫顽力 H_c、最大磁能积$(BH)_{max}$，通常所说的磁性能就是这 4 项。相关的其他性能指标还有居里温度 T_c、饱和磁化强度 M_S、剩磁温度系数α、内禀矫顽力温度系数β和退磁曲线方形度 Q 等。其中居里温度和饱和磁化强度等主要由材料本身的化学成分决定，而与材料的微观结构和制备工艺关系不大，称为非结构敏感参量。而剩磁、矫顽力和最大磁能积等除了与材料的内禀性能有关还受材料的制备工艺和微观结构的影响，因此称为结构敏感参量。

人类最先大量使用的永磁材料是马氏体钢，随后有铝镍钴（Al-Ni-Co）系和铁铬钴（Fe-Cr-Co）系两大类永磁合金；铁氧体材料也是一类永磁材料，主要是以 Fe_2O_3 为主要组元的复合氧化物，这类材料电阻率高，特别适用于在高频和微波领域应用。自 20 世纪 60 年代以来，以 $SmCo_5$、Sm_2Co_{17}、Nd-Fe-B 为代表的稀土永磁材料相继问世，由于其具有卓越的磁性能，因而在航空航天、国防军事、仪表、通信、计算机、医疗器械、生物工程等多领域得到广泛的应用。近年来，稀土永磁材料的发展又出现一些新的动向，交换耦合作用机制的纳米双相永磁材料和 Re-Fe-N 系永磁材料的开发正成为磁性材料领域的热门研究课题。随着稀土永磁材料在各大领域的应用，稀土永磁材料产业在今后将得到更大的发展。

4.1　永磁材料磁性特征

4.1.1　永磁材料的重要指标

1．永磁材料的磁化曲线和退磁曲线

磁性材料对外磁场有明显的响应特性。即材料的磁化状态随外磁场强度的变化而变化，这种响应特性或变化可以用磁化曲线和磁滞回线来表征。磁化曲线是表征物质磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 或 $\boldsymbol{B}$ 与磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 的依赖关系的曲线。磁性材料从热退磁状态到磁化饱和阶段的曲线称为初始磁化曲线。

永磁材料从磁化饱和状态开始，逐渐减小磁化场 $\boldsymbol{H}$，对应的 $\boldsymbol{B}$ 或 $\boldsymbol{M}$ 也随 $\boldsymbol{H}$ 的减小而减小，但是并不是沿着原来的曲线返回，而是表现为一定的滞后现象。随着材料由正的饱和状态到反向饱和再到正向饱和，$\boldsymbol{B}$-$\boldsymbol{H}$ 曲线或 $\boldsymbol{M}$-$\boldsymbol{H}$ 曲线形成一个闭合的回线，这就是磁滞回线，如图 4.1 所示。磁滞回线第二象限的部分称为退磁曲线，也称祛磁曲线。

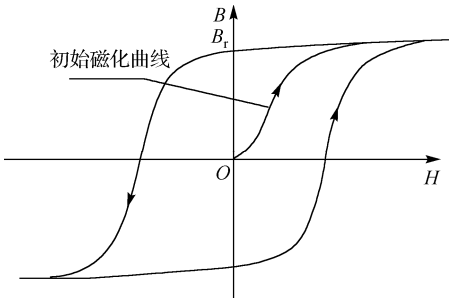


图 4.1　初始磁化曲线与磁滞回线

永磁体被磁化到饱和以后，如果撤去外加磁场，在

磁体两个磁极之间的空隙中便产生恒定磁场，磁场强度除了受磁体尺寸的影响，还取决于磁体的 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 的乘积。因此，$\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}$ 代表了永磁体的能量，对外界提供有用的磁能，称为磁能积。永磁体的储能用静磁能 U 表示为

$$U=-\frac{1}{2}\int_{\text{永磁体}}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}\mathrm{d}V \tag{4.1}$$

式中，$\mathrm{d}V$ 为永磁体的体积元。通常希望 U 越大越好，但磁体本身受到某退磁作用，退磁的方向和原来外加磁化场的方向是相反的，因此永磁体的工作点将从剩磁点 B_r 移到磁滞回线的第二象限，即退磁曲线上的某一点 D' 上，如图 4.2 所示。若此时再使退磁磁场减小到零，则磁状态不是沿祛磁曲线回升，而是沿 $D'mr$ 曲线回升，当 H 为零时回升到 r 点（低于 B_r），若再度加大退磁磁场，则磁状态的改变是沿 rnD' 曲线回到接近 D' 的工作点。多次反复后形成 $D'mrnD'$ 回线，该回线称为局部磁滞回线或回复回线。由于回复回线的两个分支非常接近，因此，一般可近似地用直线 $D'r$ 代替该回线，$D'r$ 即称为回复线。

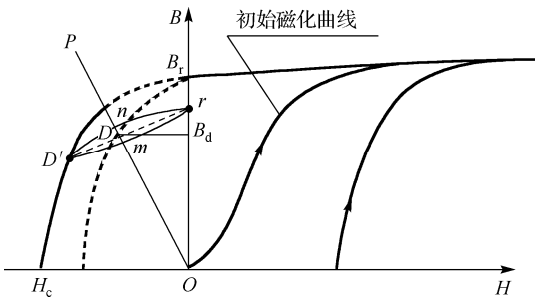


图 4.2　永磁材料祛磁曲线、回复曲线及工作点

永久磁铁的工作状态有两种：一是工作点位于祛磁曲线上；二是工作点位于回复线上。前者称为静态式，后者称为动态式。只有在工作过程中磁路内的磁阻（主要取决于气隙磁阻）不变，并且磁系统在充磁后不再经受磁性能稳定的退磁处理时，即磁系统在工作过程中无祛磁效应（电流祛磁或磁导祛磁），永久磁铁才能可靠地工作于祛磁曲线上。

永久磁铁工作在祛磁曲线上很容易受到磁阻的变化（例如，工作气隙的变化）和外界磁场的干扰而改变其工作点，因此在大多数电器产品中，永久磁铁的工作点都位于回复线上。

在永磁机构中永久磁铁的工作点也不断地变化，例如，永磁材料充磁完毕后，从充磁机上取下来，其工作点由 B_r 下降到某一值，将永久磁铁装配到机构中后，工作点又上升到 $B'(B'<B_\mathrm{r})$，且每拆装一次，其工作点都在不断地发生变化。甚至机构在合分闸过程中，永磁机构的动铁心在不断地从合闸位置运动到分闸位置，永久磁铁磁路的磁阻不断变化，因此，永久磁铁不可能工作在祛磁曲线上，而是工作在回复线上。钕铁硼的祛磁曲线几乎是一条直线，且它的回复线与祛磁曲线基本重合，如果反向磁场不大于钕铁硼的矫顽力 H_c，则永久磁铁将重复地工作在回复线上，即铁心在不同位置重复工作时，B 具有重复性，而使永久磁铁的磁性不发生永久性的改变。

永磁材料的主要技术指标剩磁、磁能积和矫顽力等都可以从退磁曲线上得到。

2．剩磁

铁磁体磁化到饱和后，当外磁场降为零时，在磁化方向上保留的磁化强度称为剩磁感应强度，用 B_r 表示，其直观表现为磁滞回线或退磁曲线与 B 轴（或 M 轴）的交点。但永磁体由于磁路中存在空隙，因此处于开路应用状态。在这种工作状态下，永磁体的工作点在退磁场作用下实际是由 B_r 点移到如图 4.2 所示的 D 点，这时永磁体的剩磁不再是 B_r，而是为 B_d，简称为表观剩磁。

退磁曲线上，连结永磁体的工作点 D 和坐标原点的连线 OP 称为开路磁导线，OP 的斜率称为磁导率（或磁导系数），表示为（见参考文献[9]）

$$P=\frac{B_{\mathrm{d}}}{\mu_0 H_0}=1-\frac{1}{N} \tag{4.2}$$

式中，N 为退磁因子，由于 N 与永磁体的形状有关，因此 P 值一般是一个由永磁体形状所决定的量。例如[10]，在直角坐标系中永磁体的退磁因子分别为 N_x、N_y、N_z。那么对于椭球体，沿三个主轴的 N 值各不相同，但 $N_x+N_y+N_z=1$；对球形样品则有 $N_x=N_y=N_z=1/3$；对于圆片状样品，当磁场 H_z 垂直圆片平面时，有 $N_x=N_y=0$，$N_z=1$；当磁场 H_z 平行于圆片平面时，有 $N_x=N_z\approx 0$，$N_y=1$；对于圆柱状样品，当 H_z 沿圆柱状的轴线方向时，有 $N_x=N_y\approx 1/2$，$N_z\approx 0$。

3．矫顽力

永磁材料的矫顽力有两种定义。一种是使磁感应强度 $B=0$ 所需的磁场值，称为磁感应矫顽力，常用 ${}_B H_{\mathrm{c}}$ 表示；另一种是磁化强度 $M=0$ 所需的反向磁场值，称为内禀矫顽力，常用 ${}_M H_{\mathrm{c}}$ 表示。它们分别对应 $B-H$ 曲线和 $M-H$ 曲线，如图 4.3 所示。在比较不同永磁材料的磁性能或设计永磁磁路时不能混淆。根据退磁曲线特征和基本关系

$$B=\mu_0(M+H) \tag{4.3}$$

可知在磁滞回线的第二象限中，$B-H$ 退磁曲线将位于 $\mu_0 M-H$ 退磁曲线下方，即有

$$\left|{}_M H_{\mathrm{c}}\right|>\left|{}_B H_{\mathrm{c}}\right|$$

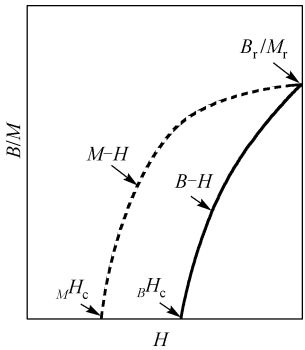


图 4.3　退磁曲线

两者之间的差别取决于退磁曲线的特征。如果 $B_{\mathrm{r}}\gg\mu_0 H_{\mathrm{c}}$，两者将极为接近，如 AlNiCo 退磁曲线；如果 $B_{\mathrm{r}}\approx\mu_0 H_{\mathrm{c}}$，则两者可相差很大，如稀土永磁（$SmCo_5$、$Sm_2Co_{17}$、Nd-Fe-B）。另外，由式（4.3）可知，当 $B=0$ 时，${}_B H_{\mathrm{c}}=-M\leqslant M_{\mathrm{r}}$，即 ${}_B H_{\mathrm{c}}\leqslant M_{\mathrm{r}}$ 或 $\mu_{0B}H_{\mathrm{c}}\leqslant B_{\mathrm{r}}$。这就是说，${}_B H_{\mathrm{c}}$ 的最高值不可能超过材料的剩磁值（B_{r}）。

注意，内禀矫顽力 ${}_M H_{\mathrm{c}}$ 是永磁材料的一个非常重要的物理参量。对于 $\left|{}_M H_{\mathrm{c}}\right|>H>\left|{}_B H_{\mathrm{c}}\right|$ 时，虽然此时磁体已被退磁到磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 反向的程度，但在反向磁场 H 撤销后，磁体的磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 仍能因（部分）微观磁偶极矩的矢量保持原方向而回到原来的方向，也就是说，只要反向磁场 $\boldsymbol{H}$ 还未达到 ${}_M H_{\mathrm{c}}$，永磁材料便没有被完全退磁。因此，内禀矫顽力是表征永磁材料抵抗外部反向磁场或其他退磁效应，以保持其原始磁化状态的能力的一个主要指标。

4．最大磁能积

永磁体在空间产生的磁场强度除了受磁体尺寸的影响，还主要取决于磁体内部的 $\boldsymbol{H}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 的乘积。因此，$\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}$ 代表了永磁体的能量，称为磁能积。从退磁曲线可知，永磁体的工作点 D 在 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}}=0$ 或 $\boldsymbol{B}_{\mathrm{d}}=0$ 处，磁能积 $\boldsymbol{B}_{\mathrm{d}}\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}}=0$。因此，在两点之间 $\boldsymbol{B}_{\mathrm{d}}\cdot\boldsymbol{H}_{\mathrm{d}}$ 存在最大值，称为最大磁能积 $(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$。当永磁体的尺寸比取 $(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 为最大时的形状，则能保证该永磁体单位体积的磁场能量为最大，这样，就可以根据 $(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 确定各种永磁体的最佳形状，如图 4.4

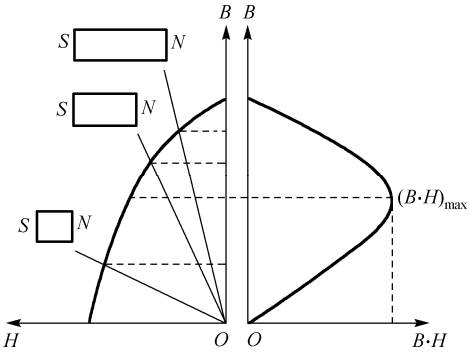


图 4.4 退磁曲线与最大磁能积 $(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$

所示。在最佳形状下根据能获得磁场的大小来比较不同永磁体的强度。$(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 越高的永磁体产生同样的磁场所需要的体积越小；在相同的体积下，$(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 越高的永磁体获得的磁场越强。因此，$(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 是评价永磁体强度最主要的指标。磁能积的单位为 $\mathrm{kJ\cdot m^{-3}}$，有时也用 Gs·Oe（或 GOe、MGOe）。

磁能积的理论极限值为 $\mu_0 M_S^2/4$。例如，在矩形磁滞回线中，若内禀矫顽力 ${}_M H_c$ 充分大，$(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 在数值上等于 $\mu_0 M_S$ 的 1/2 与其对应的磁场强度的乘积，即

$$(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}=\frac{\mu_0 M_S}{2}\cdot\frac{M_S}{2}=\frac{\mu_0 M_S^2}{4} \tag{4.4}$$

此即理想条件下的永磁体的磁能积。该式成立必须满足下面两个条件：

（1）剩余磁化强度 $M_r=M_S$，亦即在永磁体内不能有空洞或其他非磁性相存在，而且永磁体的易磁化轴与外磁场方向完全一致；

（2）内禀矫顽力 ${}_M H_c \geqslant M_S/2$。

从式（4.4）可见，一种永磁材料只有具备足够高的内禀矫顽力 ${}_M H_c$，和尽可能高的饱和磁化强度 M_S，才能使 $(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$ 在最大程度上接近其理论值。

5．居里温度

根据分子场理论，铁磁性材料中由于自旋平行排列而导致自发磁化，亦即铁磁物质内部存在着分子场，原子磁矩在这个分子场的作用下，克服了热运动的无序效应，自发地平行一致取向，从而表现为铁磁性。当温度升高时永磁体内部磁矩的热扰动能足以与分子场抗衡时，分子场引起的磁有序被破坏，这时各项磁性能均会随之下降。当温度达到某一临界温度以上时，永磁材料可以完全失去磁性，转变为顺磁性，磁性材料由铁磁性或亚铁磁性转变为顺磁性时的临界温度称为**居里温度**或**居里点**（T_c）。居里温度是衡量永磁材料温度稳定性的重要技术指标，居里温度高的材料其工作温度可以提高，也有利于提高磁性材料的温度稳定性。

6．温度系数

永磁材料的磁性能随外界环境温度的变化程度称为温度稳定性，为了定量描述温度稳定性，定义了温度系数。温度系数反映的是在一定温度区间内，单位温度变化引起的材料的某一特性变化的百分比，对应于磁性材料的剩磁和矫顽力的温度稳定性分别有剩磁温度系数和矫顽力温度系数。作为一般描述，可设描述永磁体磁性能的某一参数为 Z，则其稳定性可用 η 表示为

$$\eta=\frac{\Delta Z}{Z}\times 100\% \tag{4.5}$$

式中，ΔZ 为该参量的变化量。参数 Z 可以代表永磁体的某一特性，如剩磁 B_r、永磁体实际工作点 B_d、矫顽力 H_c 等。

7．方形度

对于剩磁和矫顽力完全相同的两种磁体，退磁曲线形状的差异会导致最大磁能积相差很大，为了直观定量描述退磁曲线的形状，定义了退磁曲线上的弯曲点的概念。弯曲点是指退磁曲线上 $M \to 0.9M_s$ 或 $0.8M_s$ 相对应的点，相应的磁场 H_k 称为膝点矫顽力，方形度用 Q 表示，定义为膝点矫顽力 H_k 与内禀矫顽力 ${}_M H_c$ 之比（或定义为剩磁 B_r 与饱和磁感应强度 B_S 之比）。钕铁硼（Nd-Fe-B）的方形度是很好的，接近 1；钐钴（Sm_2Co_{17}）的方形度反而是比较差的。

4.1.2　新型结构稀土永磁材料

稀土永磁材料是稀土元素 RE（Sm、Nd、Pr 等）与过渡金属 TM（Fe、Co、Ni 等）所形成的一类高性能永磁材料。在元素周期表里，稀土元素是 15 个镧系元素的总称，它们依次是镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钜（Pm）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）和镥（Lu）。其中，排列次序位于钆之前的 7 个稀土元素为轻稀土元素，其他则称为重稀土元素。注意，人们也把 III 副族元素钪（Sc，原子序数为 21）和钇（Y，原子序数为 39）也列入稀土元素之中。

稀土元素未满电子壳层为 4f，由于轨道受到 5s、5p、6s 电子层的屏蔽，受晶体电场的影响小，其轨道磁矩未被“冻结”，因而原子磁矩大。由于轨道磁矩的存在，自旋磁矩与轨道磁矩间的耦合作用很强，表现在稀土永磁合金的磁晶各向异性能（K）和磁弹性能（λ_S）很大。同时，稀土永磁合金的晶体结构为六角晶系和四方晶系，因此具有很强的单轴各向异性，这是稀土永磁获得高矫顽力的基础。

对于纯稀土合金，4f 电子层受到屏蔽，因此稀土原子间 4f–4f 电子云交换作用较弱，交换积分常数 A 较小，故合金居里温度低。纯稀土合金的居里温度大部分在室温以下，因此很难获得实用的永磁材料。铁钴镍一类过渡金属在室温下具有很强的铁磁性，同时具有很高的居里温度。因此，稀土族金属和铁、钴组成新型的磁性材料成为 20 世纪 50 年代以来的重点研究对象。

研究发现，稀土–铁化合物中 Fe-Fe 原子间距离太近，铁磁矩区域性强，受其临近原子影响较大，导致化合物磁性能的降低。如果引入间隙原子（通常加 N、C、H）到晶体中，晶胞膨胀导致 Fe-Fe 原子间平均距离增大，Fe-Fe 交换作用增强，这样原子平均磁矩增大，居里温度升高[16]。现在热门研究的间隙型氮化物永磁体（稀土–铁化合物）就是这类新型材料。例如，利用气体–固相反应法将 N 原子引入 Sm_2Fe_{17} 化合物中成功的合成了 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 三元间隙化合物，且易磁化轴由易面变为易轴，该化合物与 Sm_2Fe_{17} 化合物具有相同的 Tb_2Zn_{17} 型菱方晶体结构，如图 4.5 所示，显示出室温单轴各向异性，其各向异性场为 140～220 kOe，比 $Nd_2Fe_{14}B$ 的各向异性场约大一倍，居里温度为 749K，饱和磁化强度约 15 kG（1.5 T）。而且 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 磁体的热力学稳定性、抗氧化性都优于 Nd-Fe-B 基的永磁体。这些优异的内禀磁性能完全具备了成为新型永磁材料的条件。

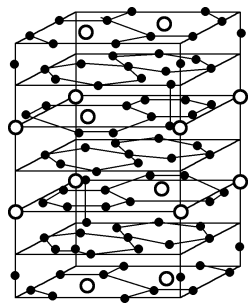


图 4.5　Tb_2Zn_{17} 型菱方晶体结构。“○”是稀土原子，“•”是过渡金属原子

$Sm_2Fe_{17}N_x$化合物属于亚稳相，在温度大于 923K 时要完全分解为 Sm-Fe 和 SmN，且不可逆，即使再降低温度也不能形成 $Sm_2Fe_{17}N_x$，这就难以发展成致密的高性能烧结体。

目前，重点是开展对 $Sm_2Fe_{17}N_x$永磁粉末的研究，粉末制备方法后面将做进一步介绍。上述稀土-铁-氮永磁是利用间隙原子使晶格膨胀造成的，具有优异的内禀磁特性，这在永磁材料史上是很独特的。但因其属于亚稳化合物，在磁体的制备工艺上尚存在着一定的技术难题。但最近在技术上已有所突破，并已形成一定的工业化生产。

4.2 提高永磁体性能的途径

最大磁能积$(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{\max}$是评价永磁体磁性能的最主要指标。因此，要使最大磁能积大，就要求材料的剩磁B_r和矫顽力H_c要高。

4.2.1 提高材料剩磁（B_r）的方法

饱和磁化强度（M_S）高有利于提高剩磁，对于一定的材料，由于其固有属性使其饱和磁化强度一定，因此要想通过改变成分来大幅提高材料的M_S是不可能的。但磁性材料的方形比B_r/B_S可以改变剩磁，使$B_r/B_S\to 1$能够提高剩磁。一般用定向结晶、塑性变形、磁场成型、磁场处理等方法来提高方形比，下面做简单介绍。

1．定向结晶方法是永磁合金材料在进行铸造时，设法控制铸件的冷却，在冷却后可得到不同的晶粒结构。一般来说，快冷时沿热流相反方向会生长出柱状晶，缓冷时形成等轴晶。控制热流向某方向流动，则可以获得沿该热流相反方向结晶长大的柱状晶体组织。柱状晶的磁性能往往介于单晶材料和普通等轴晶材料之间。柱状晶晶粒长大的方向通常就是它的易磁化方向。例如，铝镍钴永磁合金可以通过采用这种方法来提高合金的剩磁。

2. 塑性变形就是用外力使晶粒的晶体学方位发生一定程度的定向排列，也称为择优取向、织构。例如，通过对多晶体金属材料进行拔丝、轧板、挤压等加工方法使晶体材料定向排列组织（也称为加工组织或加工织构），这个过程由加工方法和材料共同决定。

3．在永磁体加工成型过程中，通过施加外部磁场，使磁性颗粒的易磁化轴沿磁场方向取向，经高温烧结及回火以后，可以改善永磁体的方形比特性，从而得到较高的剩磁，这种方法称为磁场成型。

4．磁场处理方法。将材料放在外部磁场中进行热处理，可以控制热处理过程中铁磁性相颗粒的析出形态，并使磁矩沿磁场方向择优取向。

4.2.2 提高矫顽力（H_c）的方法[15]

永磁材料在磁化过程中，经历可逆的畴壁移动、不可逆的畴壁移动，经磁化转动最后达到饱和。材料的矫顽力主要是由畴壁的不可逆移动和不可逆磁畴转动形成的。永磁材料矫顽力的大小主要取决于磁各向异性、参杂、晶界等因素对畴壁不可逆位移和磁畴不可逆转动的阻滞作用的大小。因此，如何提高材料的矫顽力，应从这两个方面来考虑。

1．磁畴的不可逆转动

一种永磁材料是由许多铁磁性的微小颗粒和将这些颗粒彼此分隔开的非磁性或弱磁性基体组成的，这些铁磁性颗粒非常细小，以至于每一颗粒内部包含一个磁畴，形成单畴颗粒。单畴颗粒得以存在的条件是其半径必须小于某一临界半径 r_c，对于单一磁化轴晶体，其临界半径 r_c 为

$$r_c = \frac{9\gamma}{2\mu_0 M_S^2} \tag{4.6}$$

式中，γ 为材料内的畴壁能密度。

由于单畴颗粒不具有畴壁，因此磁化机制仅考虑磁畴旋转即可。磁畴内的磁化矢量要从一种取向转动到另一取向，必须克服来自各种磁各向异性对转动的阻滞。在永磁合金中，常见的磁各向异性主要有三种，即磁晶各向异性、形状各向异性和应力各向异性。如果在由单畴颗粒所组成的大块永磁合金材料中，各单畴颗粒之间没有任何相互作用，而且磁畴内磁化矢量的转动属于一致转动，则材料的总矫顽力可以表示为

$$H_c = a\frac{K_1}{\mu_0 M_S} + b(N_\perp - N_\lozenge)M_S + c\frac{\lambda_S \sigma}{\mu_0 M_S} \tag{4.7}$$

式中，右边三项分别为磁晶各向异性（K_1 为磁晶各向异性常数）、形状各向异性和应力各向异性（λ_S 为应力各向异性常数）的贡献，$N_\perp$ 和 $N_\lozenge$ 是具有形状各向异性的颗粒沿短轴和长轴所对应的退磁因子，a、b、c 是和晶体结构颗粒取向分布有关的系数。

从式（4.7）可见，对于高 M_S 的单畴材料，最好是通过形状各向异性来提高矫顽力，这时希望颗粒的细长比越大越好，以增大（$N_\perp - N_\lozenge$）值，对于具有高 K_1 和 λ_S 的材料，应该利用磁晶各向异性和应力各向异性来提高矫顽力。在单畴材料中，各单畴颗粒取向是否一致直接影响 H_c 的大小，这一因素反映在系数 a、b、c 中。例如，当单畴颗粒取向完全一致时，$a = 2$，$c = 1$；而当单畴颗粒的取向呈混乱分布时，$a = 0.64$（对于立方晶体，$K_1 > 1$）或 $a = 0.96$（单轴晶体），$c = 0.48$。可见，在大块单畴材料中，当所有单畴颗粒的易磁化方向（长轴）完全平行排列时，材料永磁性能最高。

2．畴壁的不可逆位移

永磁材料的反磁化过程如果由畴壁的不可逆位移控制，则一般有两种情况，一种是磁化时材料内部存在着磁化在反方向的磁畴，一种是不存在这种反向畴。在永磁材料中，不可避免会有各种晶体缺陷、杂质、晶界界等存在，在这些区域内由于内应力或内退磁场的作用，磁化矢量很难改变取向，以至于当晶体中其他部分在外磁场饱和磁化以后，这部分的磁化方向仍沿着相反方向，因此，在反磁化时，它们就构成反磁化核。这些反磁化核在反磁场作用下将长大成反磁化畴，为畴壁位移准备了条件。在此情况下，要想得到高矫顽力，关键在于反向磁场必须大于大多数畴壁出现不可逆位移的临界磁场，而临界磁场的大小则取决于各种因素对畴壁移动的阻滞，如果永磁体在反磁化开始时，根本不存在反磁化核，那么尽力地阻止反磁化核的出现也是提高矫顽力的重要途径。

传统的永磁材料，对畴壁的不可逆位移产生的阻止因素主要有内应力起伏、颗粒或片状掺杂、晶界等。为了提高矫顽力，最好适当增大非磁性掺杂含量并控制其形状（最好是片状掺杂）和弥散度（使掺杂尺寸和畴壁宽度相近），同时应选择高磁晶各向异性的材料，或增加材料内应力的起伏，同时选择高磁致伸缩材料。

新型的高矫顽力永磁合金（如铷铁硼合金）中，强烈的畴壁钉扎效应是造成高矫顽力的重要因素之一。畴壁钉扎是指在材料反磁化过程中，当反向磁场低于某一钉扎场时，畴壁基本上固定不动，只有当反向磁场超过钉扎场时，畴壁才能挣脱束缚，开始发生不可逆位移。因此，钉扎场就是畴壁突然离开钉扎位置而发生不可逆位移的反向磁场。

晶体中各种点缺陷、位错、晶界、堆垛层错、相界等有关的局域性交换作用和局域各向异性起伏都可以是畴壁钉扎点的重要来源。对于铁磁晶体，晶体中的缺陷在反磁化过程中起着两种作用：一是形成反磁化核，在反磁化场的作用下，反磁化核长大为磁化畴，然后通过畴壁位移实现反磁化，从这方面看，缺陷数目越多，反磁化核越容易形成，矫顽力越低；另一作用是由于缺陷对畴壁具有钉扎作用，阻碍畴壁位移的进行。产生这种作用的机制有两种：①缺陷产生局部的应力能和散磁场能，这些能量对畴壁的结构畴壁能密度将产生影响；②缺陷部位的交换能常数、磁晶各向异性常数将发生变化，直接造成交换能和磁晶各向异性能的变化。由于无外磁场时畴壁总位于畴壁能量最小的地方，因此上述能量的变化对畴壁具有钉扎效应。从这一观点出发，缺陷数目越多，对畴壁钉扎的效应越强，矫顽力越高。

因此，设法使材料中出现有效的钉扎中心，即形成合适的晶体缺陷，是在由畴壁钉扎控制矫顽力的材料中提高矫顽力的重要方法。

4.3 稀土永磁材料的制备技术

稀土永磁材料的制备工艺主要针对粉体、块体和薄膜而开发改进。以 Nd-Fe-B 为例，常用的粉体制备方法主要有熔体快淬法、机械合金化法、气流磨工艺和 HDDR 工艺等。薄膜制备工艺主要包括物理气相沉积和化学沉积技术。Nd-Fe-B 块体的制备工艺包括黏结工艺、烧结工艺、热压变形工艺和快速凝固工艺等。下面简要介绍用于工业规模化生产的烧结 Nd-Fe-B 磁体稀土永磁材料的制备技术。

4.3.1 烧结稀土永磁材料的制备技术

制备 Nd-Fe-B 烧结磁体的传统方法是经过“合金熔铸→粗破碎→细破碎”得到磁粉，然后通过“取向成型→高温烧结→热处理”获得磁体，生产流程如图 4.6 所示。

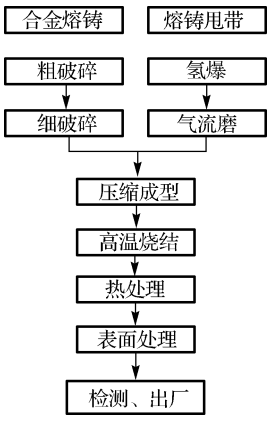


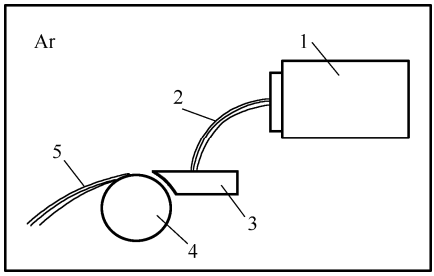
图 4.6 烧结 Nd-Fe-B 磁体的制备工艺

合金熔铸时将按成分配比配置好原料，例如，合金按名义成分配料为[17]：$RE_{30.5\text{-}31.5}Fe_{66.5\text{-}65.5}M_{2.0}B_{1.0}$（wt%），根据配方需要，稀土元素选用 RE = Nd、Pr、Dy、Tb 中的一种或两种以上，选用 M = Al、Co、Cu、Nb、Zr、Ga、Ti 等元素中的一种或多种元素替代 Fe，放于中频真空感应炉中，并在高纯的氩保护下对原材料进行熔炼，并铸成传统的（子弹头）合金铸定。然后将铸定先在 1000～1100℃下进行均匀化热处理，随后粗破碎，再置于氢爆炉中氢爆（hydrogen decrepitation），最后将氢爆粉同 0.1%～1%（质量比）的防氧化剂一起用气流磨磨制成平均粒度为 3～5 μm 的合金粉。合金粉在 1440 $kA \cdot m^{-1}$ 的磁场中垂直取向后经橡皮模压成型（例如形成 60×60×39 mm 的方块），再进行等静压。最后将生坯置于 10^{-3} Pa 的高真空正压烧结炉中，在 1040～

1090℃条件下烧结 2～3 h 后气淬，再分别经 900℃和 600℃回火 2～3 h，然后气淬到室温，完成 Nd-Fe-B 磁体的制备。

目前，烧结 Nd-Fe-B 制备技术和设备已有了很大改进与革新，主要包括：由传统的铸锭球磨制粉改为“近快速凝固的鳞片铸锭技术及引入氢破碎→气流磨制粉技术”，用以代替传统的机械破碎、球磨制粉技术。速凝鳞片浇铸工艺如图 4.7 所示，结合氢破碎、气流磨这种技术的改进可使粉末颗粒尺寸达到 2～5 μm，且分布更窄；用交替脉冲磁场加静磁场取向技术，引入冷等静压技术，提高磁体毛坯取向度和致密化程度；采用低温烧结技术代替传统高温烧结，控制精细的显微结构。下面对关键流程进行介绍。

速凝固的鳞片铸锭工艺（也称 SC 工艺，即 Strip Casting）如图 4.7 所示，其基本原理是将熔融的合金液喷向旋转的金属辊轮的表面上，以获得一定厚度的鳞片铸锭。合金在坩埚中熔化后保持在一定温度，然后注入中间包并维持一定的过冷度（通常为 450～750 K），将过冷的熔体浇铸到具有一定转速的水冷铜辊上，在较快的冷却速度下（通常在 10^5～10^6 K/s 范围内）快速凝固，形成厚度在 0.03～1.0 mm 范围内的鳞片铸锭。为获得高性能烧结 Nd-Fe-B 永磁材料，在实际生产过程中，需要精确控制浇注温度、辊轮的材质，以及调节旋转辊的表面线速度和后续冷却条件等，以达到调节甩带产生的晶体结构。这种铸片适合于制作高性能烧结磁体，其优点是：①铸片比常规铸块的凝固速率快，抑止了 α－Fe 枝状晶的生成，不需要传统工艺的等温热处理过程；②铸片的粉碎性很好，主相晶粒中间的富 Nd 相薄层在氢爆碎后形成许多微裂纹，确保了在氢爆碎和气流磨制粉后，形成取向排列的单晶粉末，从而提高磁体的剩磁；③铸片中富 Nd 相的分散性好，有利于在较低烧结温度下得到高性能磁体；④在不形成 α－Fe 枝状晶和缺少富 Nd 相的前提下降低合金稀土含量（接近硬磁性主相成分配比），在保证高矫顽力条件下提高了磁体的 $\boldsymbol{B}_r$ 和 $(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H})_{max}$。



1-坩埚　2-熔体　3-中间包　4-辊轮　5-合金铸

图 4.7　速凝鳞片浇铸示意图

常规的制粉工艺采用机械破碎方法，即颚式破碎，这种工艺严重破坏合金的主相晶粒结构，使富钕相不能均匀分布在主相晶粒边界，特别是对一些晶粒粗大的合金，破碎后的主相晶粒和富钕相各自分离，无法得到高性能的磁体。

新的制粉工艺是氢爆碎→**气流磨技术**：这种工艺是用氢来破碎 Nd-Fe-B 合金铸锭。理论上认为，氢爆碎工艺是利用稀土金属间化合物与氢气发生吸氢反应产生晶格膨胀从而最终导致化合物破碎的过程。将 Nd-Fe-B 合金铸锭置于氢气环境下，氢气沿富钕相薄层进入合金，使之膨胀爆裂而破碎，沿富钕相层处开裂，保证了主相晶粒及富钕晶粒间界相的完整。例如，$Nd_2Fe_{14}B$ 是脆性材料，伸长率几乎为零，断裂强度很低，氧化时形成氢化物的局部区域膨胀并产生内应力，当内应力超过 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物的强度时，就发生破裂，称为**氢破**。还有一种理论认为，合金吸氢以后生成氢化物，由于氢化物的易碎性导致合金破碎。富 Nd 相首先氢化，然后是 $Nd_2Fe_{14}B$ 相氢化，前者引起晶界断裂（沿晶断裂），后者引起穿晶断裂（晶间断裂）。速凝铸片中主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 呈单畴状并均匀分布，主相与主相之间均匀分布一层薄薄的富 Nd 相；晶体呈柱状排列平行于易磁化 c 轴方向，即呈现各向异性；成分中不含有影响磁性能的 α-Fe 成分。氢破碎工艺的使用，使实现单晶主相磁粉的制备成为了可能。

气流磨制粉工艺利用高压惰性气体（6～7 atm）气流将粉末颗粒加速到超音速（4.5 倍声速），使之相互碰撞而粉碎，调整分级轮转速可以把粉末颗粒尺寸控制在要求的范围内，过大的颗粒继续互相碰撞，过小的粉末被分离排出。气流磨制粉工艺是利用物料自身碰撞而粉碎，物料与容器内壁碰撞力很小，容器内壁无磨损，粉料无异物污染，可制备高纯度粉末。可见，气流磨比球磨好。下面简要介绍气流磨结构及工作原理。

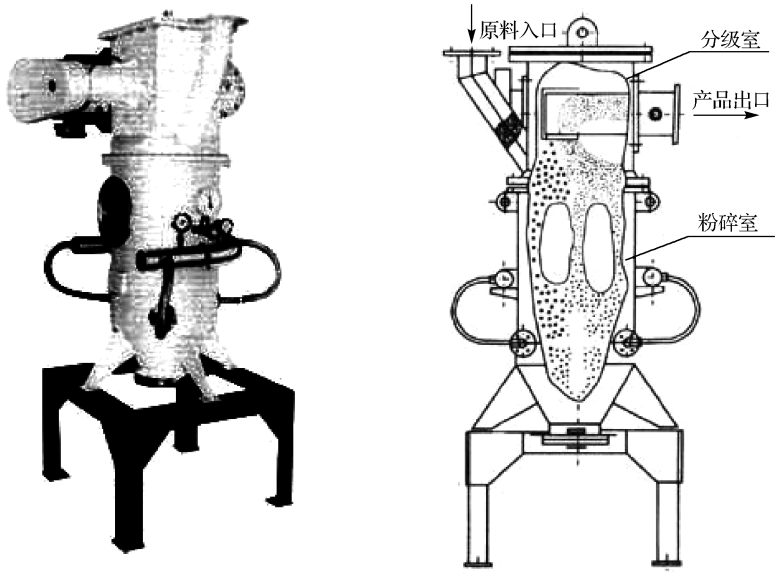
气流磨方法是 1880 年由 BaLer 提出，到现在已出现了各种不同形式的气流磨设备，成功应用于工业上的主要有立式循环型、水平离心式型。另外有喷嘴内吸入型、冲击体型、气流冲击型等设备主要应用在各种特定领域的工业生产中。归纳起来，工业上应用的气流磨粉碎机大致有如下几类：①流化床对喷式气流磨；②扁平式气流磨；③靶式气流磨；④循环管式气流磨。这里不一一介绍各种气流磨，主要介绍流化床对喷式气流磨的工作过程。

流化床对喷式气流磨主要由粉碎喷嘴、分级转子、分级轴气封装置、出料管气封装置、出料管、分级电机、加料装置等零部件组成。压缩空气供气装置主要由空压机、冷却器、储气罐、冷冻干燥器、油水过滤器等设备组成。配套辅助设备主要由旋风集料器、脉冲除尘器、高压引风机、卸料阀、控制柜等设备组成。图 4.8 是流化床对喷式气流磨的外形结构和工作原理示意图。工作时，物料通过星形阀原料入口螺旋加料器将物料送人粉碎室内；压缩空气通过粉碎喷嘴急剧膨胀加速产生的超音速喷射流在粉碎室下部形成向心逆喷射流场，在压差的作用下使磨室底部的物料流态化；被加速的物料在多喷嘴的交汇点汇合，产生剧烈的冲击、碰撞、摩擦而粉碎；经粉碎的物料随上升的气流一起运动至粉碎室上部的一定高度，粗颗粒在重力的作用下，沿磨室壁面回落到磨室下部，细粉随气流一起运动到上部的涡轮分级机，在高速涡轮所产生的流场内，粗颗粒在离心力作用下被抛向筒壁附近，并随失速粗粉一起回落到磨室下部再进行粉碎；而符合细度要求的微粉则通过分级片流道，经排气管输送至旋风分离器作为产品被收集；少量微粉由袋式捕集器做进一步气固分离；净化空气由引风机排出机外。连接管可使料仓与粉碎室的压力保持一致。料仓上、下料位由精密料位传感器自动控制星形阀给料，粉碎室料位由分级机上动态电流变送器自动控制螺杆加料器调节进料速度，使粉碎始终处于最佳的状态。该机型在涡轮分级机与排气管间的运动间隙处设计了特别的气封结构，粗颗粒不会经间隙混入微粉中，从而保证了产品粒度完全由涡轮的转速进行控制，而涡轮的转速由控制台中的变频器控制，所以产品的粒度可在最大限度内任意调节，确保了超微分级的精密性和准确性。同时在涡轮分级机传动结构上设计了特殊的气封隔离装置，可靠地防止了微粉进入轴承，从而克服了高速轴承磨损问题。

流化床式气流粉碎机的独到之处在于其将传统的气流磨的线、面冲击粉碎变为空间立体冲击粉碎，并将对喷冲击所产生的高速射流能利用于粉碎室的物料流动中，使磨室内产生类似于流化状态的气固粉碎和分级循环流动效果，还可通过调节物料颗粒冲击速度，以提高冲击粉碎效率和能量利用率。该机还使冲击粉碎区和气固流动带置于粉碎室中部空间内，避免了磨室壁里受高速物料流的冲击而产生磨蚀作用，从而改善了喷射冲击磨最严重的磨损问题。因此，流化床气流磨除了可以粉碎传统气流磨所能粉碎的多种物料外，还特别适用于高硬物料和防污染物料的超微粉碎。

该型气流磨的主要性能特点如下：①产品细度达 $d = 2 \sim 5\ \mu\text{m}$，粒度分布窄且无过大颗粒；②粉磨效率高，能耗低，比其他类型气流磨节能 30%～50%；③物料不经过喷嘴，所以易损

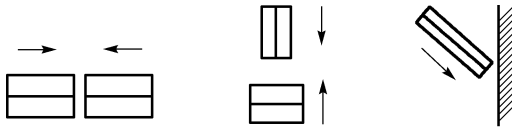
件磨耗低，产品受污染小，可以加工无铁质污染的分体产品和莫氏硬度达到 9～10 级的物料；④结构紧凑，噪音小，操作自动化。



(a)　　(b)

图 4.8　流化床对喷式气流磨的外形结构和工作原理示意图

气流磨中物料颗粒冲击速度的控制。通过各喷嘴进入物料床的单向喷射气流束，在磨内形成对心逆喷射流场，在压差的作用下使磨内物料流态化，磨内的物料被加速后在各喷嘴喷出的射流的交汇点处产生剧烈的冲击碰撞、摩擦而粉碎〔例如，高速气流赋予颗粒以极高的速度，使它们相互冲击碰撞，或者与破碎腔内壁碰撞，如图 4.9(a)～(c)所示分别代表颗粒之间的碰撞形式和代表颗粒与内壁之间的碰撞形式，气流的冲击表现为自由冲击，粉碎作用力除冲击力外，还有一部分摩擦力和剪切力、颗粒与颗粒之间的摩擦力、颗粒和内壁之间的摩擦力。气流是使物料颗粒获得速度的动力，用以产生高速气流的高压气体称为工作介质，简称工质。设在工质气流中运动的颗粒，其质量为 m，工质气流赋予它的运动速度为 v，则该颗粒具有的动能为



(a)　　(b)　　(c)

图 4.9　气流粉碎的冲击形式

$$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}\frac{q}{g}v^2 \tag{4.8}$$

式中，q 为颗粒的重力（N），g 为重力加速度（$\mathrm{m\cdot s^{-2}}$）。动能 E 只有一部分用于物料颗粒的粉碎上，这部分动能记为 ΔE。当物料对着内壁或对着正在运动的其他颗粒发生冲击碰撞时，这部分能量表示为

$$\Delta E=\frac{1}{2}\frac{q}{g}v_1^2(1-\varepsilon^2) \tag{4.9}$$

式中，v_1 为发生冲击碰撞时所具有速度（$\mathrm{m\cdot s^{-1}}$），ε 为冲击碰撞后颗粒速度的恢复系数（$\varepsilon<1$）。

假设硬脆物料颗粒是绝对弹性体，则颗粒冲击破坏所需要的功可表示为

$$W=\frac{\sigma^2 q}{2B\gamma} \tag{4.10}$$

式中，σ 为物料的强度极限（$\mathrm{kg\cdot cm^{-2}}$），B 为物料的弹性模量（Pa），γ 为物料密度（$\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$），q 为颗粒的重力（N）。

为了使物料发生粉碎，因此必须满足下列条件：

$$\Delta E \geqslant W \tag{4.11}$$

即发生碰撞时颗粒的能量必须大于使颗粒破碎的功。由此可以求出使颗粒发生破碎所必需的冲击速度

$$v_i=\sigma\left(\frac{g}{B\gamma(1-\varepsilon^2)}\right)^{1/2} \tag{4.12}$$

在自由冲击碰撞时，颗粒发生冲击时的速度等于两个彼此碰撞颗粒的相对速度。由上式看出，物料颗粒冲击破坏所需要的速度与颗粒的强度极限、弹性模量和密度等机械性能有关。

颗粒大小相近的两个颗粒彼此碰撞时，冲击产生的力大于抗压强度，所以作用在颗粒上的力是冲击力和剪切力的合力，而当冲击产生的力小于抗压强度且大于抗剪强度，那么作用在颗粒上的就是剪切力，这样的情况下产品的长径较大。颗粒大小不相近，即大颗粒和小颗粒碰撞时，小颗粒受到的力大于自身的抗压强度，那么基本上是小颗粒被打断，而大颗粒不被破碎，所以颗粒形状差距很大时，产品的大小不均匀，长径比相差很大。因而为了使制粉最终粒度分布均匀，在进行气流磨时，速凝铸片和氢破这个环节也是非常重要的。

烧结和热处理工艺：为了获得高致密化的磁体，经油等静压的块体毛坯要经过烧结处理。将毛坯置于真空烧结炉内抽真空至 3×10^{-3} Pa，按照一定的温度时间曲线加热，其最高温度称为烧结温度，直接影响磁体的致密化程度，烧结完成后磁体快速冷却到室温。注意在温度达到烧结温度之前，要在某一些特定的温度停留一段时间，主要是因为磁体毛坯中有吸附的气体分子，氢破时残留的氢气和添加的润滑剂等需要在高温下脱出，避免残留在最终磁体中影响性能。Nd-Fe-B 材料的烧结过程为典型的液相烧结，在高温下，存在于主相晶粒表层的富稀土相熔化为液态，通过毛细管的作用，将相邻的两个主相烧结到一起。

烧结致密的磁体还需要进行热处理来进一步提高性能。烧结 Nd-Fe-B 材料的磁性能对烧结热处理工艺十分敏感。相同成分的合金由于烧结和热处理工艺的不同，其磁性能可以几倍、几十倍，甚至几百倍地变化。热处理是进一步提高磁体性能的重要手段，这里主要指的是在烧结完成后，将磁体置于真空烧结炉内，在某一温度下进行的保温处理过程。针对不同的合金成分，有一级回火和二级回火两种工艺。一级回火工艺指的是在 500～600℃的温度下进行一次保温处理。而二级回火工艺指的是先在 900℃左右进行一次高温热处理，之后降到室温，再在 500℃左右进行低温热处理。不同成分的 Nd-Fe-B 合金对应不同的热处理工艺和热处理温度。

4.3.2 黏结稀土永磁材料及其制备技术

黏结稀土永磁材料是将具有一定永磁性能的粉末与黏结剂和其他添加剂按照一定比例均匀混合，然后用压制、挤出或注射成型等方法制成的复合永磁材料，与烧结或铸造永磁材料

相比，黏结永磁体的突出优点有：①尺寸精度高，不变形，不需要二次加工；②形态自由度大，可根据使用需要，制成各种形状的产品，如各长条形、片状、管状、圆环状或其他复杂形状的产品；③机械强度高，耐蚀性好；④密度小，一般仅为该磁粉致密材料的 50%～80%；⑤便于大批量自主化生产；⑥可与块状永磁材料做成复合永磁体等。但由于磁体中含有一定量的高分子黏结剂，使其产品磁密度较低、使用温度不高。黏结剂永磁材料制造的关键技术是磁粉的制备、黏结剂和耦联剂的选择、黏结剂的配量、成形压力和取向磁场等。

4.3.3　热压–热变形稀土永磁材料的制备技术

热压–热变形是实现高性能各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 永磁体的有效手段之一。Nd-Fe-B 为四方晶系，具有很强的单轴各向异性。由于 Nd-Fe-B 存在力学各向异性，即 a、b 轴的杨氏模量远大于 c 轴，所以在压力的作用下，Nd-Fe-B 晶体在热变形过程中晶粒的易磁化轴可能通过晶面滑移和晶粒转动实现择优生长，形成 c 轴平行压力方向的织构，这就是纳米晶 Nd-Fe-B 磁体热变形取向的基本原理。晶粒转动过程中，该织构的取向程度可用各晶粒 c 轴与压力垂直方向的夹角余弦的平均值描述，变形量越大，材料的取向度越高。相比于烧结工艺，热变形工艺过程简单，其最大特点是不需要磁场取向即可获得各向异性。这一特点也使热压–热变形技术适合于相对较复杂的辐射取向环形永磁体的制备。同时，热变形工艺所采用的原料粉中晶粒细小，一般晶粒粒径为 30～80 nm，因此，热变形 Nd-Fe-B 永磁体具有优异的抗腐蚀性能。此外，由于热变形 Nd-Fe-B 永磁体的稀土含量较低，这对节约稀土资源十分有利。

当然，影响热变形磁体性能的因素很多。除了快淬粉的组分外，稀土亚晶格与过渡金属亚晶格之间的交换相互作用影响各向异性和磁化行为。晶粒之间的相互作用影响磁体的矫顽力、剩磁和磁能积等宏观磁性。从工艺参数的角度来看，变形量、变形温度、变形压力、变形速率、快淬粉的粒度和粒径分布都会对热变形磁体的性能产生影响。工艺改进的研究主要涉及传统工艺的改进和新工艺的引入。

4.3.4　细微磁粉颗粒的制备

磁粉的制备是加工 Nd-Fe-B 磁体的关键工序，磁粉磁性能的好坏直接影响到磁体的磁性能。前面已介绍了速凝鳞片浇铸工艺、氢破碎→气流磨制粉技术等。实际制备 Nd-Fe-B 磁粉还有 HDDR 法、气体喷雾法、机械合金化法等多种方法。

HDDR 法是一种商业化制备高磁性能烧结 NdFeB 的方法。1989 年 Takeshita 等人首次成功发明了 HDDR 法工艺用于制备高矫顽力各向异性磁粉，其工艺主要包括氢化（hydrogenation）—分解（decomposition）—脱氢（desorption）—再化合（recomination）4 个过程，如图 4.10 所示。制备时首先把合金破碎成粗粉，装入真空炉内，在一定的温度下晶化处理，合金吸氢并发生岐化反应，然后将氢气抽出，使之再化合成具有细小晶粒的稀土永磁粉末。这种方法可以得到平均粒径为 0.3 μm 的细小晶粒，从而获得具有高矫顽力的磁粉。目前 HDDR 工艺已经成为一种制备高性能各向异性磁粉的最有效、最经济的方法之一，用该工艺制备的磁粉和压缩成形后磁体的磁性能分别可达到 358 KJ·m^{-3}

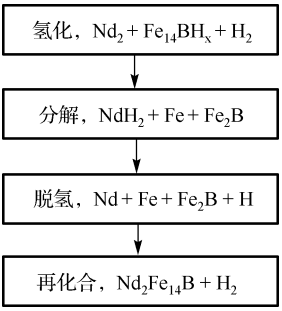


图 4.10　HDDR 流程及其所伴随的反应

和 213 KJ·m^{-3}。在 HDDR 中研究发现，若在较高温下脱氢会使材料产生各向异性，根据这个实验结果，一部分研究人员提出脱氢再化合过程中 NdFeB 晶粒的择化生长（selective grain growth）再定向化合，从而获得高各向异性磁粉的机制。但另一部分研究人员认为，HDDR 过程中未歧化的 $Nd_2Fe_{14}B$ 单晶颗粒是形成磁粉各向异性的根本原因，并提出 HDDR 磁粉的残核理论。

尽管目前关于 HDDR 法 NdFeB 磁粉制备工艺已商业化，并在磁各向异性机制有了一定的研究，但关于 HDDR 制粉后再经高温烧结获得高矫顽力永磁体的微磁学机制还有更多值得研究的问题。

机械合金化是制备纳米晶稀土永磁材料的常用方法之一，其原理是先将合金组破碎，在惰性气体的保护下，对粗粉进行长时间的高能球磨。由于钢球的反复碰撞挤压，使合金粉末颗粒不断经受压延、压合、碾碎、再压合，在破碎过程中，颗粒内部结构不断精细化，同时发生因相反应扩散，从而得到非晶态合金粉末，此后将产物在适当条件下再进行退火热处理，便可以得到较为精细的与快淬法有相同微观结构的纳米磁体。机械合金化法和快淬法有异曲同工之作，但其成本较低，也是一种较有前途的制备方法。

4.4 烧结 Sm-Co 永磁材料

烧结 Sm-Co 永磁材料以其优良的磁性能、高居里温度、低剩磁温度系数、良好的耐腐蚀性和温度稳定性等特点，而在稀土永磁领域具有不可替代的作用，特别是在高温永磁领域有着重要的应用价值。例如，目前已形成的低温度系数系列 2∶17 型 Sm-Co 永磁合金产品已广泛应用于通信行波管、微波器件、线性电机和传感器等高技术装备上。但低温度系数的永磁材料因添加了一些重稀土元素而使磁性能有所降低。另一方面，高矫顽力 2∶17 型 Sm-Co 永磁合金的磁性能与成分、成型工艺及热处理工艺密切相关。合金在 1200～1180℃烧结和固溶，并在空气中淬火后磁性能尤其是矫顽力很低，合金极易磁化到饱和，从而导致其磁能积很低。早期的实验结果表明：2∶17 型 Sm-Co 永磁合金固溶淬火后，经过一个较为复杂的时效处理，可获得较高的磁性能。高矫顽力 2∶17 型 Sm-Co 永磁体一般通过成分的调整和适当的时效处理工艺来获得高矫顽力。脆性较大，这不仅给机械加工带来困难，也限制了材料在一些领域的应用。

Sm_2Co_{17} 合金在高温下是稳定的 Tb_2Zn_{17} 型六角结构，在低温下为 Tb_2Zn_{17} 型的棱方结构。室温下结构的晶格常数为 $a = 0.8395$ nm，$c = 1.2216$ nm，如图 4.11 所示。

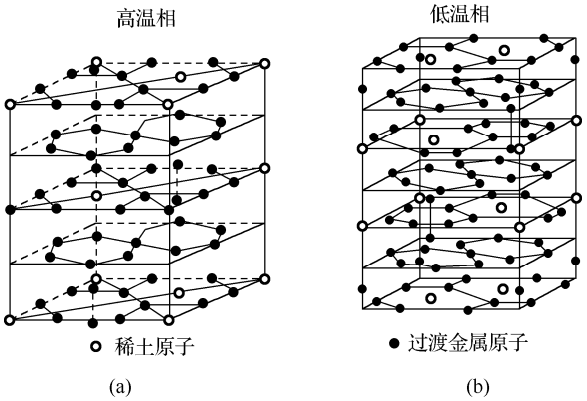


图 4.11 Sm_2Co_{17} 合金高温。(a)六角结构；(b)低温菱方结构

Sm_2Co_{17} 永磁材料具有高的内禀饱和磁化强度，$\mu_0 M_S = 1.2\ \mathrm{T}$，而且是易 c 轴的，居里温度（$T_C = 926$ ℃）也很高，是理想的永磁材料。

进一步的研究表明：在 Sm-Co 永磁材料中，通过添加其他元素（Fe、Cu）而构成的 Sm-Co-Cu 系和 Sm-Co-Fe-Cu 系，例如 1977 年，Ojima[18]利用粉末冶金法制备出了 $(BH)_{\max} = 238.8\ \mathrm{kJ/m^3}$ 的 $Sm(Co\text{-}Fe\text{-}Cu)_{7.2}$ 永磁体，实现了稀土永磁材料磁性能新的突破。由此又掀起了高性能 2∶17 型永磁材料的研究热潮，该类研究突显在两个方面，一方面是在 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ 合金基础上添加其他元素以发展高性能的永磁材料，Nagel 等[19]通过添加 Mn、Cr 元素得到了 $B_r = 1.13\ \mathrm{T}$，$H_{cj} = 1066.6\ \mathrm{kA/m}$，$(BH)_{\max} = 222.8\ \mathrm{kJ/m^3}$ 的 $Sm_2(Co_{0.8}Fe_{0.05}Mn_{0.15})_{17}$ 合金和 $B_r = 1.10\ \mathrm{T}$，$H_{cj} = 579\ \mathrm{kA/m}$，$(BH)_{\max} = 238.8\ \mathrm{kJ/m^3}$ 的 $Sm_2(Co_{0.8}Fe_{0.09}Cr_{0.02})_{17}$ 合金。但这两种材料均是单相的，温度稳定性较差，磁感可逆温度系数也较高。这类材料制造工艺复杂，重复性差，因此该类合金难以在工业实际过程中得以应用。此外，在 Sm-Co-Cu 三元的沉淀基础上通过添加元素发展出了 Sm-Co-Cu-Fe 系和 Sm-Co-Cu-Fe-M 系（M = Ti、Hf、Ni、Zr）两种 2∶17 型材料。其中又以 Sm-Co-Cu-Fe-Zr 系的磁性能为最好，磁性能达到 $B_r = 0.9$～$1.197\ \mathrm{T}$，$H_{cj} = 1990$～$2388\ \mathrm{kA\cdot m^{-1}}$，$(BH)_{\max} = 199.0$～$222.88\ \mathrm{kJ\cdot m^{-3}}$，居里温度在 $T_c = 840$～870℃，磁感温度系数约为 –0.02% ℃，可以在 –60～350 ℃的温度区间内工作。

4.4.1　低温度系数烧结 Sm-Co 永磁材料

为了进一步提高 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料的温度稳定性，人们开始研究复合稀土元素的添加，利用重稀土与轻稀土之间的补偿效应制造出低温度系数的 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料。剩磁温度系数的定义为

$$\alpha = \frac{B_r(T_2) - B_r(T_1)}{B_r(T_2)\times(T_2 - T_1)}\times 100\% \tag{4.13}$$

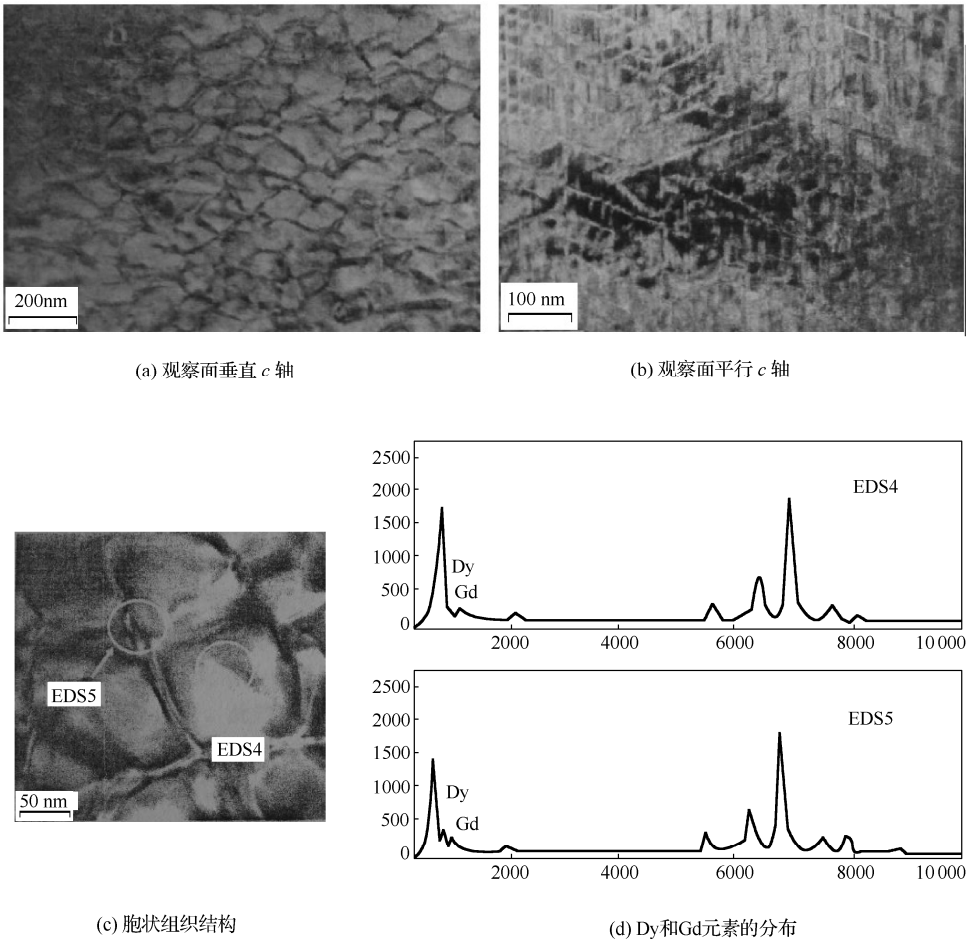
式中，$B_r(T_1)$ 为 T_1 温度下磁体的剩磁，$B_r(T_2)$ 为 T_2 温度下磁体的剩磁。

研究表明：重稀土元素的添加是制备 2∶17 型 Sm-Co 磁体剩磁低温度系数 α 的有效方法，其主要原因在于轻稀土金属原子磁矩为铁磁性耦合，而重稀土金属原子磁矩与 3d 金属原子磁矩为反铁磁性耦合，轻稀土金属化合物的磁化强度随温度的升高而单调降低，而在一定温度范围内，重稀土化合物的磁化强度却可能随温度的升高而升高。因此，选择合适的重稀土元素取代部分轻稀土元素，可获得特定温度范围内磁化强度随温度变化极小的高稳定性磁体。

1．低温度系数 Sm-Co 磁体的微观结构和元素分布

Maury[20]和 yan[21]等研究认为，永磁材料的硬磁性能既取决于材料的内禀特性，又取决于材料的微观结构。矫顽力受材料的成分、磁畴结构、各向异性、制备工艺等诸多因素的影响，所有影响材料矫顽力的因素都会影响使用温度。Sm_2Co_{17} 型高温稀土永磁材料的显微结构由 2∶17R 相和 1∶5 相构成的胞状结构及片状结构组成。矫顽力由畴壁钉扎决定；但当温度高于 1∶5 相的居里温度时，2∶17 型晶粒被非磁性状态的晶界隔离，矫顽力由形核机制决定，而磁体高饱和磁化强度主要来自胞内的 2∶17R 相，可见微结构的变化可以改变材料的矫顽力。因此，研究微结构与磁性能之间的关系，不仅可以对实验结果进行理论上的分析，也可以为制备高温下高稳定的磁性材料提供理论上的指导。

低温度系数磁体由于重稀土元素的引入，胞状结构会随之发生变化，不同的稀土元素在 2∶17 型 Sm-Co 磁体胞状组织结构中的分布也存在差异。Liu 等[22]对重稀土 Dy 和 Gd 掺杂的 2∶17 型 Sm-Co 磁体微观组织结构和元素进行了研究，图 4.12(a)～(b)显示了垂直和平行于 *c* 轴方向 2∶17 型 Sm-Co 磁体微观组织结构图；图 4.12(c)～(d)应用EDS（Energy Dispersive Spectrometer）分析显示了成分为 $Sm_{0.7}Dy_{0.1}Gd_{0.2}(Co_{bal}Cu_{0.08}Fe_{0.2}Zr_{0.025})_{7.2}$ 的磁体微观组织结构以及 Dy 和 Gd 元素的分布。可以看出，Dy 元素在胞壁相中存在明显的偏聚分布，而 Gd 元素在胞状组织结构中分布较为均匀。由于胞壁相和胞内相对 2∶17 型 Sm-Co 型磁体磁性能的作用不同，并且重稀土元素对胞壁相和胞内相磁化强度的补偿程度不同，所以，重稀土元素除了内禀特性外，其在胞状组织中的分布情况也会影响 2∶17 型 Sm-Co 磁体的磁性能和剩磁温度系数。



(a) 观察面垂直 *c* 轴

(b) 观察面平行 *c* 轴

(c) 胞状组织结构

(d) Dy和Gd元素的分布

图 4.12　2∶17 型 Sm-Co 磁体的胞状组织结构

2．化学组分对磁性能和剩磁温度系数的影响

低剩磁温度系数 2∶17 型 Sm-Co 磁体的磁矩主要由 Sm、HRe（HRe = Gd，Dy，Ho，Er，Lu 等）、Co 和 Fe 元素共同决定，因此，$Sm_{1-x}HRe(Co, Fe, Cu, Zr)_z$ 磁体中 Fe、Sm 含量以及重稀土种类和含量对磁体的磁能积和剩磁温度系数都有非常重要的影响。刘壮等[18]对 Sm

（$Co_{cal}Fe_xCu_{0.08}Zr_{0.025}$）（$x = 0.15,\ 0.2$）磁体研究表明：不同铁含量的磁体及其制备工艺不同，以及慢冷温度的不同对剩磁温度系数是有影响的。当慢冷温度为 400℃时，高 Fe 含量的磁体具有较高的剩磁和矫顽力，但剩磁温度系数α明显低于低铁含量的磁体；当慢冷温度为 500℃时，高 Fe 含量的磁体和低 Fe 含量的磁体的剩磁温度系数基本不变。上述结论表明 2∶17 型 Sm-Co 磁体的剩磁温度系数不仅受 Fe 元素含量的影响，也受慢冷温度的影响。

进一步对 $Sm(Co_{cal}Fe_{0.15}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_z$（$z = 7.0, 7.2, 7.5$）磁体磁性能和剩磁温度系数$\alpha$随温度的变化进行研究，已知当慢冷温度为 400℃时随着 Sm 含量降低，磁体的剩磁温度系数先降低后增加，在 $z = 7.0$ 时磁体具有最佳的剩磁温度稳定性；但当慢冷温度为 500℃时，磁体的剩磁温度稳定性随着 Sm 含量的降低单调降低。这表明不同 Sm 含量磁体的剩磁温度系数受慢冷温度的影响较为明显，在优化磁体 Sm 含量的同时必须优化磁体的热处理工艺才能实现磁体剩磁温度系数的优化。

3．重稀土元素对 2∶17 型 Sm-Co 磁体剩磁温度的补偿效果

利用重稀土元素实现对 2∶17 型 Sm-Co 磁体剩磁温度衰减的补偿效应，是目前制备低温度系数磁体最为有效的方法。然而不同重稀土元素的补偿温度范围和效果存在较大的差异。相关的具体的实验分析可见参考文献[23]。

另一种对磁体磁性能优化和制备多种低温度系数磁体的实际应用方法，是采用多种重稀土元素的混合补偿。在 2∶17 型 Sm-Co 磁体中，不同添加量的 Gd、Er、$Gd_{0.5}Er_{0.5}$ 对 $Sm_{1-x}HRe_x(Co_{0.695}Fe_{0.2}Cu_{0.08}Er_{0.025})_{7.2}$ 磁体磁性能和剩磁温度系数有一定的影响。实验发现[22]，随着 Gd、Er、$Gd_{0.5}Er_{0.5}$ 的添加量的增加，磁体的剩磁均单调降低，添加 $Gd_{0.5}Er_{0.5}$ 磁体的剩磁介于添加 Gd 和 Er 之间，表明复合添加 Gd 和 Er 元素能够利用 Er 系磁体的高剩磁优势，实现 Gd 系磁体剩磁的优化提高。同时，随着 x 的增加，添加 Er 磁体的矫顽力显著降低，而添加 Gd 磁体的矫顽力则保持较高仅有小幅下降。复合添加 $Gd_{0.5}Er_{0.5}$ 后，磁体的矫顽力随着添加量的增加不仅没有降低反而出现小幅增加后降低。这表明，复合添加 Gd 和 Er 元素的磁体能够有效抑制 Er 系磁体矫顽力随添加量增加而快速降低，完全弥补 Er 系磁体的矫顽力缺点。此外，在室温至 100℃内，$x \leqslant 0.6$ 时，添加 Er 的磁体α随 x 增加的增加速率明显快于添加 Gd 的磁体，但在温度达到 200℃或 $x > 0.6$ 时均出现明显的降低；相比于添加 Er 的磁体，添加 Gd 磁体的剩磁温度稳定性优势在于当温度达到 100℃和 200℃时，α均随 x 的增加线性增加；对于复合添加 $Gd_{0.5}Er_{0.5}$ 的磁体，当 $x \leqslant 0.5$ 时，其α增加的速率明显快于仅增加 Gd 的磁体，但当 $x > 0.5$ 时，复合添加 $Gd_{0.5}Er_{0.5}$ 的磁体α增加的速率出现降低的趋势，尤其当温度升高到 200℃时，α甚至出现明显的降低。可以看出复合添加 Gd 和 Er 后，磁体的α在室温至 100℃内能有效实现 Gd 和 Er 元素剩磁温度补偿优势的互补，当温度达到 200℃时，Er 系磁体的缺点却没有得到有效补偿，这就表明重稀土元素的复合添加不仅仅是剩磁补偿效果的简单叠加。

4.4.2　烧结 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料的关键制备技术

低温度系数的 2∶17 型 Sm-Co 磁体的基本制备工艺和相结构以及微观组织结构的形成过程与传统的 2∶17 型 Sm-Co 烧结磁体基本相同。以 Sm-Co-Cu-Fe-Zr 为例，以高纯度（大于 99.5%）的 Sm、Co、Fe、Cu 和 Zr 为原料，按一定成分配比（见图 4.13），使用真空熔炼炉在氩保护下熔炼成合金铸锭，熔炼温度为 1300～1350℃；然后将铸锭粗破碎后过筛，再以汽油

为介质通过球磨制备出 2～7 μm 的细粉；将磁粉在 800～900 kA·m^{-1} 的磁场中取向，根据一定的模型压制成形，最后进行热处理。

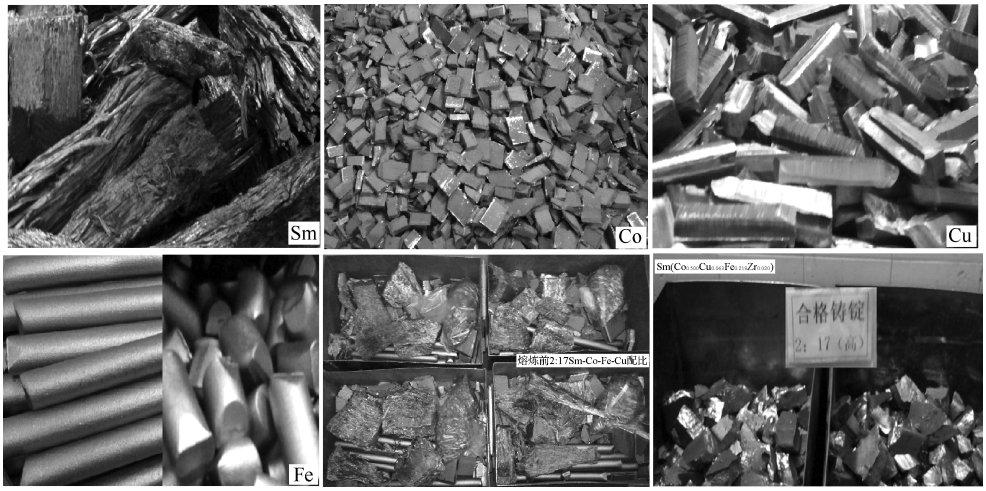


图 4.13　Sm-Co-Cu-Fe-Zr 材料配比和烧结后形成的铸锭[24]

合金、制粉和热处理工艺是影响磁性能提升的关键环节。其中热处理主要包括烧结、固溶和时效几部分，烧结过程是先经 200～250 Mpa 冷等静压压制，再在氩气保护下经 1200～1250 ℃烧结 60 min；再经 1150～1200℃固溶 60～120 min 后淬火（快速冷至室温）。烧结过程的主要作用是使磁体消除空洞缺陷实现致密化，固溶处理的目的是使磁体获得单一的 1∶7 相固溶体。最后再升温至 800～900℃进行时效热处理 10×60 min，这个时间不同，对磁性能有一定影响。最后以一定速率降至 400℃时效一定时间，再自然冷至室温。时效热处理工艺使 1∶7 相硬化为 1∶5 相和 2∶17R 相，磁体形成胞状结构。

磁体形成胞状结构的传统制备工艺存在的主要问题有两个，一是 2∶17 型 Sm-Co 合金铸锭由于冷却速率较慢，磁体内部易于析出较多杂相，不利于磁性能的提高；二是传统的 2∶17 型 Sm-Co 磁体的制粉工艺为机械粗破碎和球磨制粉，制粉效率低且粉末均匀性差。为了解决上述问题，科研人员对此关键制备技术进行了系统的研究创新，这些新技术主要包括氢破碎工艺、气流磨工艺、速凝工艺，并在适用上取得了相当的进展。有关氢破碎、气流磨、速凝等工艺在 4.3 节中给出了简要介绍，更详细的生产技术流程可阅读相关专著。

第5章　微 波 技 术

5.1　微波及其技术的应用

“微波”也称为超高频。通常将波长为 1 m～0.1 mm，相应的频率范围为 300 MHz～300 GHz（1 GHz = 1000 MHz）的电磁波称为微波。从电磁波谱图中可见，微波的低频段接近于超短波，高频段与红外相毗邻，因此它是一个频带很宽的频段，其宽度为 3000 GHz，比所有普通无线电波波段总和宽上万倍。为了方便，常将微波划分为分米波、厘米波、毫米波和亚毫米波 4 个波段。表 5.1 和表 5.2 分别给出了普通无线电波波段和微波波段的详细划分。

表 5.1　普通无线电波波段的划分

波段名称	波长范围（m）	频率范围（kHz）	频段名称
超长波	10^5～10^4	3～300	超低频（ULF）
长　波	10^4～10^3	30～300	低　频（LF）
中　波	10^3～10^2	300～3	中　频（MF）
短　波	10^2～10	3～30	高　频（HF）
超短波	10～1	30～300	甚高频（VHF）

表 5.2　微波波段的划分

波段名称	波长范围	频率范围	频段名称
分米波	1 m～10 cm	300 MHz～3 GHz	特高频（UHF）
厘米波	10～1 cm	3～30 GHz	超高频（SHF）
毫米波	1 cm～1 mm	30～300 GHz	极高频
亚毫米波	1～0.1 mm	300～300 GHz	超极高频

在实际应用中，对微波波段还常有更细的划分，并用不同的拉丁字母作为分波段的代号，如表 5.3 所示。

表 5.3　微波波段的代号及对应的频率范围

波　段	频率范围（GHz）	波　段	频率范围（GHz）
UHF	0.30～1.12	Ka	26.50～40.00
L	1.12～1.70	Q	33.00～50.00
LS	1.70～2.60	U	40.00～60.00
S	2.60～3.95	M	50.00～75.00
C	3.95～5.85	E	60.00～90.00
XC	5.85～8.20	F	90.00～140.00
X	8.20～12.40	G	140.00～220.00
Ku	12.40～18.00	R	220.00～325.00
K	18.00～26.50		

之所以把微波作为一个专门的波段来研究，是因为微波具有以下区别于其他波段的显著特点，这些特点决定了它的特殊地位。

（1）频率高。微波的振荡频率在 10^9 Hz 以上，即振荡周期在 10^{-9} s 以下，而在一般的电子管中，电子从阴极渡越到阳极的时间差不多也是这个数量级。由于在中短波的情况下，电磁波的周期比这个渡越时间长得多，所以渡越时间的影响可以忽略不计。但在微波情况下，二者已可以相比拟，因而渡越时间的影响不能再忽略，其影响甚至使得电子管无法正常工作。这就迫使人们必须利用新的工作原理来设计微波源和微波放大器。例如，人们利用渡越时间效应原理制造出反射速调管、行波管、磁控管等，还利用其他一些原理设计出一些固态器件，如晶体三极管、体效应二极管和雪崩二极管等，这都是微波波段所特有的。

（2）波长短。由于微波波长短，所以具有类光的特性。这表现在：①宏观地看，微波具有直线传播的特点，所以碰到一般的目标（如飞机、舰艇、建筑物等）时，会发生强烈反射，甚至当波长小于 1 cm 或更小时，雨、雪、云雾及大气中的水汽和沙尘都会对微波产生不同程度的反射、吸收和散射。这就启发我们对微波的辐射和收集可以利用透镜和抛物面等所谓“面天线”的方法来进行。另外，当一根与波长可以相比拟的导线分布有电流时，导线可以像天线那样产生电磁辐射。②微波具有波动性。由于其波长很短，可以和一般的微波元、器件及电路的几何尺寸相比拟，甚至更短，这时电磁波的波动性就表现出来，从而导致微波波段电路形式的变化，即原来低频时的 R、L、C 集总参数电路不再适用，而代之以分布参数的电路形式。③从微观的研究可知，微波还具有粒子特性，微波量子的能量是 10^{-4}～10^{-8} eV 的量级，恰恰与原子和分子相近能级之差（如顺磁性物质在磁场作用下产生的能级分裂）相当，为此人们利用这一性质来研究微波与物质的相互作用及物质结构。

（3）能穿透电离层。由于微波频率高，具有能够穿透电离层而不被其反射和吸收的特点，因而被喻为无线电波谱中的“宇宙窗”，为星际通信、卫星通信、遥测遥感、射电天文学的研究和发展提供了条件。

5.2 微波振荡器

微波谐振器又称为微波谐振腔，广泛应用于微波信号源、滤波器及波长计中。它相当于低频集中参数的 LC 谐振回路，是一种基本的微波元件。谐振腔是速调管、磁控管等微波电子管的重要组成部分。

微波谐振腔可由一段两端短路或两端开路的传输线段组成，电磁波在其上呈驻波分布，即电磁能量不能传输，只能来回振荡。因此，微波谐振器是具有储能与选频特性的微波元件。微波谐振器的结构形式有很多，大体上与微波传输线的类型一致，即可分为传输线型谐振器（如矩形谐振器、圆柱谐振器、同轴谐振器、带状线谐振器和微带线谐振器等）和非传输型谐振器。

微波谐振器可以定性地看成由集中参数 LC 谐振回路过渡而来，如图 5.1 所示。为了提高回路的谐振频率，需要减小 L 和 C 的数值。增大电容极板的间距可使 C 的数值减小；减小电感线圈的匝数可使 L 的数值减小，直到线圈变成一根直导线，而多根直导线的并联会使 L 更小，无限并联下去，当 L 由一圆柱面构成时便得到图示的圆柱谐振器。

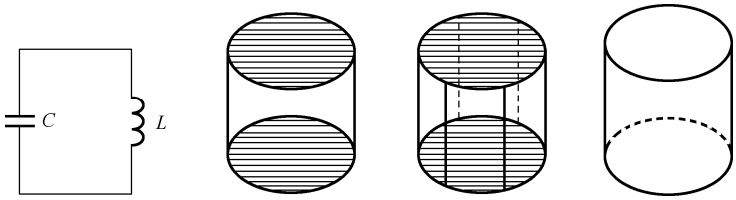
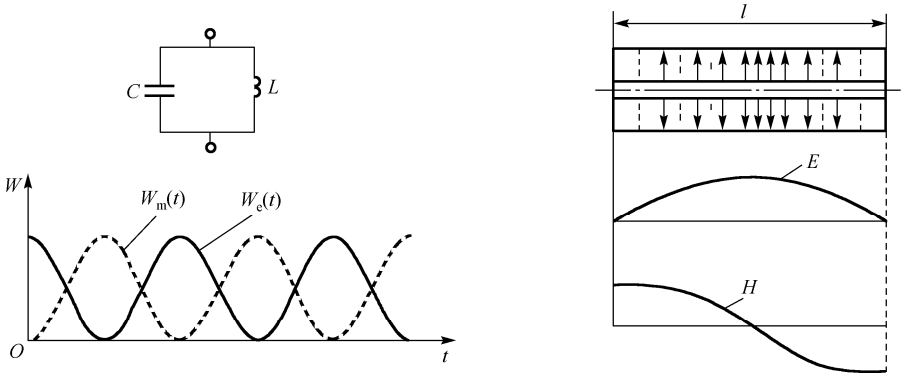


图 5.1　*LC* 谐振回路过渡为谐振腔

5.2.1　谐振器的电磁能量关系及品质因数 Q

微波谐振器中的电磁能量关系和集中参数 *LC* 谐振回路中的能量关系有许多相似之处。图 5.2(a)所示为集中参数 *LC* 谐振回路及回路中电磁能量随时间变化的分布曲线，图 5.2(b)所示为同轴谐振器及其电磁能量的分布曲线。图 5.2(a)中，当 *LC* 谐振回路谐振时，电场能量集中在电容器中，磁场能量集中在电感器中。当电场能量达到最大值时，磁场能量为零，反之亦然。而图 5.2(b)所示的同轴谐振器是两端短路的同轴线，电磁场分布在这段同轴线的整个空间，且呈柱状分布。无论是 *LC* 谐振回路还是微波谐振器，在谐振状态下，存储的电磁能量随时间相互转换，可见振荡过程就是电磁能量的转换过程。



(a) *LC*谐振回路及电磁能量–时间分布曲线　　(b) 同轴谐振器及其电磁能量分布曲线

图 5.2　微波谐振器中的电磁能量关系

但微波谐振器与 *LC* 谐振回路也有许多不同之处。①*LC* 谐振回路是集中参数回路，其电场能量集中在电容器中，磁场能量集中在电感器中；而微波谐振器是分布参数回路，电场能量和磁场能量是空间分布的。②*LC* 谐振回路只有一个谐振频率，而微波谐振器一般有无限多个谐振频率。③微波谐振器可以集中较多的能量，且损耗较小，因此它的品质因数远大于 *LC* 集中参数回路的品质因数，另外，在谐振时，由于微波在腔体内多次反射，会产生振荡，并在腔内形成驻波，振荡的模式（即谐振波形）视腔体的尺寸、形状和激励方式等而定。

微波谐振器有两个基本参量：谐振频率 f_0（或谐振波长 λ_0）和品质因数 Q。

5.2.1.1　谐振频率 f_0

谐振频率 f_0 是指谐振器中该模式的场量发生谐振时的频率，它是描述谐振器中电磁能量振荡规律的参量，也经常用谐振波长 λ_0 表示。

谐振频率可采用电纳法分析。在谐振时，谐振器内电场能量和磁场能量彼此相互转换，

其谐振器内总的电纳为零。如果采用某种方法得到谐振器的等效电路，并将所有的等效电纳归算到同一个参考面上，则谐振时，此参考面上总的电纳为零，即

$$\sum B(f_0)=0 \tag{5.1}$$

利用式（5.1）便可以求得谐振频率。

5.2.1.2 品质因数 Q

品质因数 Q 是微波谐振器的一个主要参量，它描述了谐振器选择性的优劣和能量损耗的大小，其定义为

$$Q=2\pi\left.\frac{\text{谐振器内储存的电磁能量}}{\text{一个周期内损耗的电磁能量}}\right|_{\text{谐振时}}=\omega_0\frac{W_0}{P_L} \tag{5.2}$$

式中，ω_0 为谐振频率，W_0 为谐振器中的储能，P_L 为谐振器中的损耗功率。

在谐振时，电场和磁场可认为有 90° 的相移，当电场最大时，磁场为最小，反之亦然，所以，谐振器中电磁场的总储能为

$$W_0=\frac{\varepsilon}{2}\int_V E\cdot E^*\mathrm{d}V=\frac{\mu}{2}\int_V H\cdot H^*\mathrm{d}V \tag{5.3}$$

式中，$\mathrm{d}V$ 为谐振器的体积元，ε 和 μ 为谐振器内介质的介电常数和磁导率。

谐振器的功率损耗一般是由表面（导体内表面）电流密度 J_l 在趋肤效应（导体内表面）电阻 R_s 中所产生的热耗损，因而其导体损耗可由下式计算：

$$P_L=\frac{1}{2}\oint_S|J_l|^2R_s\mathrm{d}S=\frac{R_s}{2}\oint_S|H_t|^2\mathrm{d}S \tag{5.4}$$

式中，S 为谐振器导体内壁的表面积，该式表示表面的最大切向磁场 H_t 沿整个腔壁的面积分。H_t 在数值上等于 J_l，方向为垂直于 J_l，但两者均平行于表面。此外，还有其他损耗，如介质损耗和大损耗角的顺磁样品的损耗等。

谐振腔的无载 Q 是指仅由腔壁欧姆损耗所引起的 Q 值，用 Q_0 表示。将式（5.3）和式（5.4）代入式（5.2），可得

$$Q_0=\omega_0\frac{\mu}{R_s}\frac{\int_V|H|^2\mathrm{d}V}{\oint_S|H_t|^2\mathrm{d}S} \tag{5.5}$$

式中，$R_s=\dfrac{1}{\delta\sigma}$，$\sigma$ 为导体的电导率，δ 为导体表面的趋肤深度，即 $\delta=\sqrt{\dfrac{2}{\omega_0\sigma\mu}}$，故 $\omega_0\dfrac{\mu}{R_s}=\dfrac{2}{\delta}$，因此有

$$Q_0=\frac{2}{\delta}\frac{\int_V|H|^2\mathrm{d}V}{\oint_S|H_t|^2\mathrm{d}S} \tag{5.6}$$

有载 Q（用 Q_L 表示）可由介质损耗 Q_ε、腔耦合孔损耗 Q_r（即辐射 Q）和 Q_0 的倒数按下式求得：

$$1/Q_L=1/Q_0+1/Q_\varepsilon+1/Q_r \tag{5.7}$$

式中，各 Q 的定义为

$$Q_r = 2\pi \frac{\text{储存能量}}{\text{通过耦合孔每周损耗能量}} \tag{5.8}$$

$$Q_\varepsilon = 2\pi \frac{\text{储存能量}}{\text{在介质中每周损耗能量}} = \frac{\mu \int |H_m|^2 V}{\int \varepsilon'' |E_m|^2 \mathrm{d}V} \tag{5.9}$$

式中，ε'' 为介质常数的虚数部分。

5.2.2　体效应管（耿氏二极管）振荡器

微波源可按使用的是电子管还是固体电子器件而分为两大类，前者使用反射速调管、行波管和磁控管等；后者使用体效应管、雪崩管及微波晶体管等。体效应管不同于普通的 PN 结组成的半导体器件，它是利用载流子在半导体内的微波电流振荡特性而工作的，这一现象是耿氏（J.B.Gunn）于 1963 年发现的，所以现在把这类体效应管称为耿氏二极管。它的封装剖面及结构如图 5.3 所示。其主要部分为中部的一块 N 型砷化镓（GaAs）单晶半导体材料，上下两层均为低阻接触层。

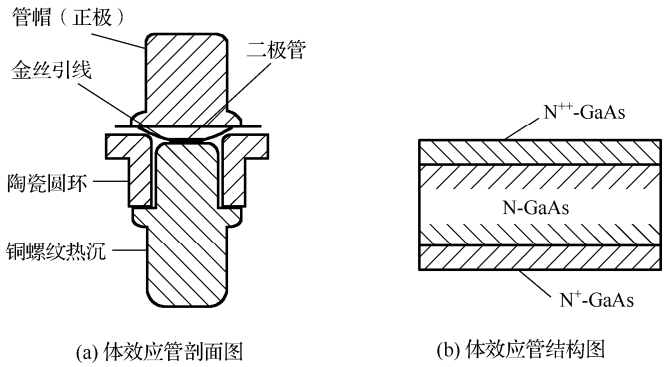


图 5.3　体效应管的剖面及结构

在实验中发现，若在一块 N 型 GaAs 单晶的两端加上直流偏压，当电压逐渐增大时，电流也随之增大，但是，当电压升高到某一临界值 V_{critical}（记为 V_{th}）时，电流达到最大值 I_{critical}（记为 I_{th}），随着电压进一步增大，电流反而减小，如图 5.4 所示，这就是常说的负阻现象。利用这种特性，可把直流能量转换为微波能量，而这种负电阻特性来自 N 型 GaAs 材料的特殊能带结构。如图 5.5 所示，导带能带中有高低两个能谷，两个能谷间能量差 ΔE 为 0.36 eV，小于其禁带宽度 $E_{\text{g}} = 1.43\ \text{eV}$，但大于热运动能量 kT，由于低能谷能带附近的曲率比高能谷附近曲率大，因此造成两个能谷内电子特性有明显的差异，电子在低能谷内迁移 $\mu_1[=5000 \sim 8000\ \text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$ 比在高能谷中的 $\mu_2[=100 \sim 200\ \text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$ 大几十倍，而高、低能谷内的电子态密度之比高达 60 以上，因此在外电场 ε 的作用下，电子平均速度可写成

$$\bar{v} = \mu\varepsilon = \frac{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}{n_1 + n_2}\varepsilon \tag{5.10}$$

式中，μ 为平均迁移率，n_1 和 n_2 分别为低、高能谷的电子浓度，当电场 $\varepsilon < \varepsilon_{th}$ 时，由于 $\Delta E \gg kT$，电子主要在低能谷。当 $\varepsilon > \varepsilon_{th}$ 时，电子在外场中被加速，获得的能量虽小于 E_g，但大于 ΔE，所以出现如图 5.5 所示的电子由低能谷向高能谷转移的电子现象，显示出 μ（平均电子速度 $\bar{v}$）随 ε 增加而单调下降的微分负电阻特性。直到 $\varepsilon = \varepsilon_{th}$ 时，低谷中的电子全部被转移到高能谷。电子的这种转移就是体效应二极管呈负阻效应的物理基础，而产生负阻效应的原理则是由于高场畴的形成所致。

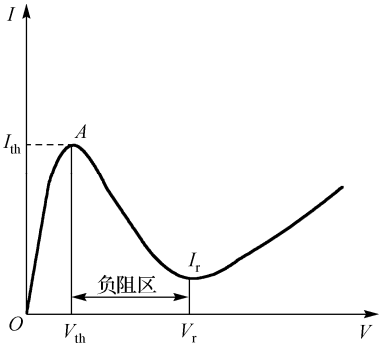


图 5.4　体效应管的伏安特性

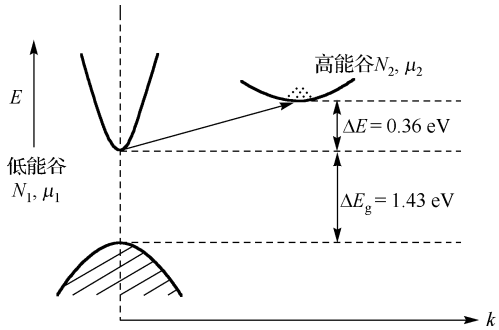


图 5.5　N-GaAs 的能带结构及电子从低能谷到高能谷的转移

从耿氏二极管的结构（见图 5.3）可见，铜底座（接铜螺纹）提供一条外加散热器的低阻热通道，螺纹端拧在散热器上，它是接到直流电源的负极，陶瓷圆环起绝缘作用，它把正负极隔开。

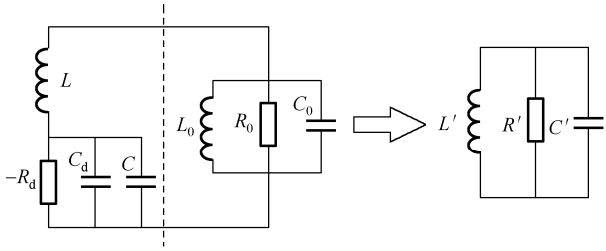
若将耿氏二极管装在谐振腔的适当位置，只要在它的两端加上适当的直流电压，就可以在谐振腔内产生微波振荡，这就构成了微波负阻振荡器，由于谐振腔相当于集成总电路的 LRC 并联谐振电路，它与耿氏二极管组合起来就形成了如图 5.6(a)所示的等效电路。图中虚线左端部分为耿氏二极管等效电路，C_d 是耿氏管电荷区域的电容参数，$-R_d$ 是在电场超过阈值后所呈现的负阻特性参数，C、L 是管壳及引线所呈现的分布参数；虚线右端部分表示谐振腔等效电路。

二极管具有负阻 $-R_d$，负载为正电阻 R_0，而 $-R_d$ 与 R_0 并联，并联电阻为

$$R' = \frac{R_d R_0}{R_d - R_0} \tag{5.11}$$

进一步简化后就变成如图 5.6(b)所示的电路。当直流电源刚接通时，若工作点选择恰当且满足 $R_d < R_0$ 的条件，则 R' 为负值，在这种条件下，噪声足以触发振荡，使振幅随时间而增大。但是，管阻 $-R_d$ 是非线性的，随着振幅的增大，$|-R_d|$ 的数值逐渐减小。当 $|-R_d| = R_0$ 时，从式（5.11）可知，$R' \to \infty$，这就相当于并联电阻 R' 开路，变成 L' 和 C' 所组成的无损耗回路，因此产生等幅振荡。谐振腔的作用是一方面可以调谐振荡波形使其接近正弦，另一方面把高频电磁能量收集在腔内，并通过耦合把高频能量送到负载上。

X 波段波导耿氏振荡器的结构如图 5.7 所示，耿氏二极管装在矩形波导中，通过调节短路活塞改变谐振腔的大小进行频率调谐。振荡器与腔体的长度有关，它的长度约等于半个波导波长的整数倍，腔体的长度是指耿氏二极管的安装柱面到可调短路面之间的距离。



(a) 耿氏振荡器等效电路　　(b) 简化后的等效电路

图 5.6　耿氏振荡器电路

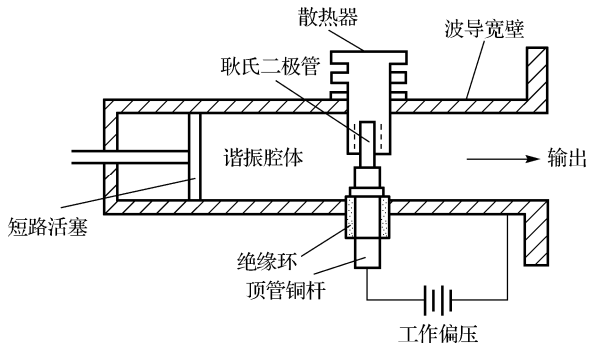


图 5.7　矩形波导体效应管振荡器结构

但实验证明，如果用标准波导（即全高波导）的腔体，当腔长缩短而振荡在较高的频率范围（12～40 GHz）时，会发生频率饱和现象。所谓频率饱和就是当调节短路活塞位置或改变偏置电压时，振荡频率几乎保持不变，这种效应限制了振荡器的调谐范围，并强化了振荡器的频率跳动效应。实践证明，频率饱和是由沿安装柱方向的同轴电路发生谐振或二极管片厚度和工作偏压不恰当所引起的。一般来说，采用减小谐振腔体不但能克服频率饱和的现象，而且有利于管与腔体间的阻抗匹配，使谐振腔的 Q 值提高。在这种结构中，二极管比较接近波导的管壁，易于散热，可以减少温度对耿氏二极管特性的影响。

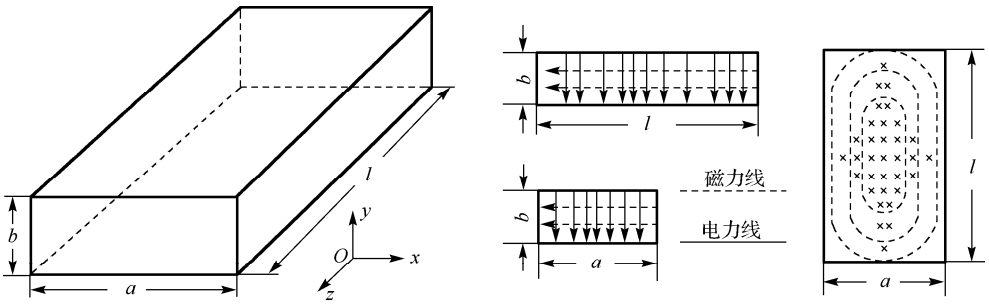
耿氏振荡器的优点是：可靠性高，性能稳定，能连续工作几百甚至上千小时，耐辐射，耐潮湿，突然开机或关机对耿氏二极管的影响不大，振荡频率机械调谐的范围宽，可以在一个倍频程度内改变，而且频谱较为纯净。这种振荡器的缺点是频率随温度而漂移，如采用附加的恒温、补偿、锁定等技术设备，或用低号殷钢制造谐振腔措施等可以弥补这个缺点。由于耿氏振荡器的振荡频率取决于耿氏二极管的特性，因此，工作频率越高，耿氏二极管的有源层厚度就越薄，输出功率受到一定限制，对 X 波段的 ESR 波谱仪来说，所需的几百毫瓦的功率是容易达到的。

5.2.3　矩形谐振腔

波导中的电磁波传输具有很多不同于自由空间的传输特点。引导电磁波传播的空心金属管称为波导管。常见的波导管有矩形波导管和圆柱形波导管两种。矩形谐振腔由一段两端短路的矩形波导构成，它的横截面积尺寸为 $a\times b$，长度为 l，如图 5.8(a)所示。

5.2.3.1 谐振模式及其场分布

分析矩形谐振腔中的场分布，可借助矩形波导中传输模式的场分布来求解，使它满足 $z=0$ 和 $z=l$ 两个短路面的边界条件，即可求得矩形腔中的场分布。矩形波导中传输的电磁波模式有 TE 模和 TM 模，相应地谐振腔中同样有 TE 谐振模和 TM 谐振模，分别以 TE_{nmp} 和 TM_{mnp} 表示，其中下标 n、m 和 p 分别表示场分量沿波导窄壁、宽壁和腔长度方向上分布的驻波数。在众多谐振模中，TE_{101} 为最低谐振模，其场分布如图 5.8(b)所示。



(a) 矩形谐振腔的构成　　(b) 谐振腔 TE_{101} 场分布图

图 5.8　矩形谐振腔

5.2.3.2 谐振波长

谐振条件与 $\lambda/2$ 型同轴谐振腔相同，但由于波导中传输的波是色散波，故波长应为波导的相波长 λ_p，即

$$l=\frac{p}{2}\lambda_p \quad (p=1,2,\cdots) \tag{5.12}$$

而

$$\lambda_p=\frac{\lambda_0}{\sqrt{1-(\lambda_0/\lambda_c)^2}} \tag{5.13}$$

将式（5.13）代入式（5.12），整理后便得到矩形谐振腔谐振波长计算公式

$$\lambda_0=\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2+\left(\frac{p}{2l}\right)^2}} \tag{5.14}$$

式中，λ_c 为波导中相应模式的截止波长。此式也适用于圆柱谐振腔。对于矩形腔有

$$\lambda_c=\frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2+\left(\frac{n}{b}\right)^2}}$$

则有

$$\lambda_0=\frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2+\left(\frac{n}{b}\right)^2+\left(\frac{p}{l}\right)^2}} \tag{5.15}$$

把 $m=1$， $n=0$， $p=1$ 代入式（5.15），便得到 TE_{101} 模的谐振波长为

$$\lambda_0=\frac{2al}{\sqrt{a^2+l^2}} \tag{5.16}$$

当波导尺寸满足 $b<a<l$ 时，TE_{101} 模式的谐振波长 λ_0 最长，故它为最低谐振模式。

5.3　矩形截面波导中的 TE_{10}、TE_{102} 波

5.3.1　矩形截面波导中的 TE_{10} 波的电磁场结构

由电磁场理论知道，在自由空间传播的电磁波是横波，简写为 TEM 波。理论分析表明，由于空心波导中无任何导体，故不能传输 TEM 波，但在波导中能传输下列两种电磁波：TE 波（即横电波），它的电场只有横向分量而磁场有纵向分量；TM 波（即横磁波），它的磁场只有横向分量而电场存在纵横分量。在实际使用中，总是把波导设计成只能传输单一波形。TE_{10} 波是矩形波导中最简单和最常使用的一种波型，也称为主波型。

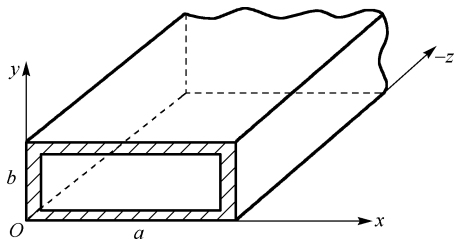


图 5.9　矩形波导管

一般截面为 $a\times b$、均匀的、无限长的矩形波导，如图 5.9 所示，管壁为理想导体，管内充以介电常数为 ε、磁导率为 μ 的介质，沿 z 轴方向传播的 TE_{10} 波的各分量为

$$E_y=E_0\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{e}^{i(\omega t-\beta z)} \tag{5.17}$$

$$H_x=-\frac{\beta}{\omega\mu}E_0\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{e}^{i(\omega t-\beta z)} \tag{5.18}$$

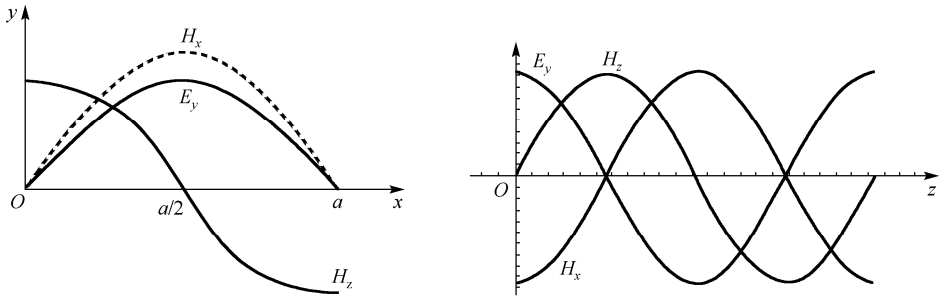
$$H_z=i\frac{\pi}{\omega\mu a}E_0\cos\frac{\pi x}{a}\mathrm{e}^{i(\omega t-\beta z)} \tag{5.19}$$

$$E_x=E_z=H_y=0 \tag{5.20}$$

式中， $\omega=\beta/\sqrt{\mu\varepsilon}$ 为电磁波的角频率， $\beta=2\pi/\lambda_g$ 称为相位常数，

$$\lambda_g=\frac{\lambda}{\sqrt{1-(\lambda/\lambda_c)^2}} \tag{5.21}$$

式中， λ_g 称为波导波长，其中 $\lambda=c/\nu$ 为自由空间波长， $\lambda_c=2a$ 为截止或临界波长，是波导中能通过的电磁波波长的上限，它是波导传输线最重要的传输特性参数，常根据它来确定波导尺寸，只有波长小于 λ_c 的电磁波才能在波导中传输。式（5.17）～式（5.21）所示的电场和磁场在波导管中沿 x、y、z 轴的分布如图 5.10 所示。



(a) TE_{10} 波的电场、磁场沿 x、y 轴的分布　　(b) TE_{10} 波的电场、磁场沿 z 轴的分布

图 5.10　TE_{10} 波的电场、磁场沿 x、y、z 轴的分布

TE_{10} 波具有下列特性：

（1）存在一个截止波长 λ_c，只有波长 $\lambda < \lambda_c$ 的电磁波才能在波导管中传播；波长为 λ 的电磁波在波导中传播时，波长变为 $\lambda_g < \lambda_c$。

（2）电场矢量 $\boldsymbol{E}_y \neq 0$，垂直于波导宽壁，沿 x 轴方向两边为 0，中间最强，沿 y 轴方向是均匀的；磁场矢量 $\boldsymbol{H}_x \neq 0$、$H_z \neq 0$，在波导宽壁的平面内。

（3）电磁场在波导的纵向 z 轴上形成行波。由图 5.10(b)可见，E_y 为最大处 H_x 也最大，E_y 为 0 处 H_x 也为 0，E_y、H_z 分布规律相同，具有行波的特点。由式（5.18）、式（5.19）知 H_x 与 H_z 相位相差 $\pi/2$。

（4）导体表面的电流总是和与之伴随而生的磁场方向正交，其分布特点是宽壁中心线上管壁电流最小，电流线分布如图 5.11 所示。

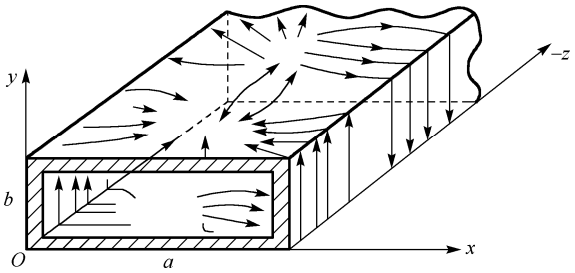


图 5.11　TE_{10} 波管壁电流结构

TE_{10} 的含义：TE 表示电场只有横向分量；下标中“1”表示场沿宽边方向有一个最大值，“0”表示场沿窄边方向没有变化（例如，TE_{mn} 表示场沿宽边和窄边分别有 m 和 n 个最大值）。

5.3.2　TE_{10} 波的传输特性

5.3.2.1　相位常数 β

β 表现了电磁波在波导中传输的基本特性。对于 TE_{10} 波有

$$\beta = \sqrt{k^2 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \tag{5.22}$$

其中，$k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$ 为自由空间平面波的相位常数，考虑式（5.21），则有

$$\beta=k\sqrt{1-\left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2} \tag{5.23}$$

可见，波导中的相位常数 β 和自由空间中的相位常数 k 是不同的，由此就带来了电磁波在波导中传输的一系列特点，如波导波长 λ_g、相速度 V_g、群速 u 等的不同，下面分别讨论其物理意义。

5.3.2.2　波导波长 λ_g、相速度 V_g、群速 u

同样一个波源，电磁波在自由空间传播时，测量出的波长为 λ，它是以光速 c 传播的横电磁波，但在波导内传输电磁波的波长 λ_g 不同于 λ，由式（5.21）可见，波导中的波长 λ_g 大于真空中的波长 λ。

与波导波长相对应的相速度（等位面向前传播的速度）V_g 为

$$V_g=v\lambda_g=v\frac{\lambda}{\sqrt{1-(\lambda/\lambda_c)^2}}=\frac{c}{\sqrt{1-(\lambda/\lambda_c)^2}} \tag{5.24}$$

所以，波导中的电磁波的相速度是大于光速 c 的，而且还与电磁波的频率 v 有关，不再是常数。

相速度 V_g、群速度 u 和光速 c 的关系式为

$$V_g u=c^2 \tag{5.25}$$

可以看出，电磁波能量沿波导管轴传播的速度（群速度 u）小于光速 c。

5.3.2.3　特性阻抗

特性阻抗也称波阻抗，是波导的一个重要参量，定义为波导截面上的电场强度与磁场强度的比值，用 Z_0 表示。对于 TE_{10}，由式（5.17）、式（5.18）可得

$$Z_0=\frac{|E_y|}{|H_x|}=\omega\mu_0/\beta \tag{5.26}$$

可见，对于一定的频率，特性阻抗是与时间和空间无关的常数。

5.3.2.4　临界波长 λ_c

由式 $\beta=k\sqrt{1-\left(\dfrac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2}$ 可知，当 $\lambda<\lambda_c$ 时，β 为大于零的实数，这时波能在波导中传播，并有 $\lambda<\lambda_c$。

当 $\lambda>\lambda_c$ 时，β 为虚数，这时 $e^{-i\beta z}=e^{-|\beta|z}$，表示沿波传播方向不再有相位变化，而只有幅度沿传播方向按指数规律衰减，以致波在波导中很快消失，这时波称为消失波。

当 $\lambda=2a$ 时，介于上面三种情况之间，所以 $\lambda_c=2a$ 被称为 TE_{10} 波的临界波长，只有当电磁波的工作波长 $\lambda<\lambda_c$ 波长时，波才能在波导中传播。这个现象在 TEM 波中是没有的。因此在设计波导时，首先必须考虑 TE_{10} 的传播条件 $\lambda<\lambda_c=2a$，并必须使 $a>\lambda/2$。对 TE_{nmp} 波，其临界波长都比 TE_{10} 波的 λ_c 短。

5.3.3 矩形截面波导中 TE_{102} 波的电磁场结构

在 ESR 波谱仪中最常用的是 TE_{102} 矩形腔，它的各个场分量为

$$H_x = \frac{H_0}{[1+(l/2a)^2]^{1/2}} \sin\frac{\pi x}{a} \cos\frac{2\pi z}{l} \tag{5.27}$$

$$H_y = 0 \tag{5.28}$$

$$H_z = \frac{-H_0}{[1+(l/2a)^2]^{1/2}} \cos\frac{\pi x}{a} \sin\frac{2\pi z}{l} \tag{5.29}$$

$$E_y = i\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{1/2} H_0 \sin\frac{\pi x}{a} \sin\frac{2\pi z}{l} \tag{5.30}$$

$$E_x = E_z = 0 \tag{5.31}$$

对应波导阻抗为

$$\begin{aligned} z_{\mathrm{TE}} &= \frac{(\mu/\varepsilon)^{1/2}}{[1-(f_0/f)^2]} = (\mu/\varepsilon)^{1/2}[1-(l/2a)^2]^{1/2} \\ &= (\mu/\varepsilon)^{1/2} \lambda_{\mathrm{g}} / \lambda \end{aligned} \tag{5.32}$$

式中，a 和 b 分别为矩形谐振腔宽边和窄边的长度，l 为腔的长度，TE_{mnp} 矩形腔的波长可由式（5.15）进行计算，TE_{102} 腔的谐振波长为

$$\lambda_0 = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{2}{l}\right)^2}} \tag{5.33}$$

TE_{102} 的无载 Q_0 为

$$Q_0 = \frac{\lambda_0}{\delta} \frac{4b[a^2+(l/2)^2]^{1/2}}{l^3(a+2b)+4a^3(l+2b)} \tag{5.34}$$

式中，腔体材料的趋肤深度 $\delta = (2/\omega\mu\sigma)^{1/2}$，从该式可见 TE_{102}^{δ} 腔的谐振频率 f（对应的谐振波长为 λ_0）与窄边的宽度无关，但 Q_0 与腔矩形的 a、b 和 l 三边尺寸均有关。

5.3.4 影响腔体谐振频率的因素

对于谐振腔在自由空间的情况，设此时的介电常数为 ε_0，磁导率为 μ_0。角频率与波长之间有如下关系：

$$\lambda_0\omega_0 = 2\pi(\mu_0\varepsilon_0)^{-1/2} = 2\pi c \tag{5.35}$$

式中，c 真空中光速。如果另一无耗介质具有不同于 ε_0 的介电常数 ε_1 和相同的磁导率 μ_0，则

$$\lambda_1\omega_1 = 2\pi(\mu_0\varepsilon_1)^{-1/2} = 2\pi v_1 \tag{5.36}$$

其中，v_1 表示在介质 1 中的速度，如果同样频率（$\omega_1 = \omega_0$）的电磁波沿无界介质传播，其波长必将服从如下关系：

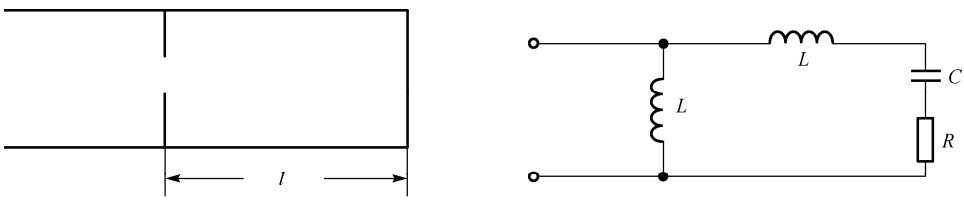
$$\lambda_1/\lambda_0 = (\varepsilon_1/\varepsilon_0)^{-1/2} \tag{5.37}$$

从式（5.37）不难看出，在介质波导中传输某一给定频率的电磁波时，其波导波长比真空中的波长将缩小一个比例因子 $(\varepsilon_1/\varepsilon_0)^{-1/2}$，其中 ε_1 为填充介质的介电常数。因此，对于某一给定频率下的谐振，介质腔体的尺寸比真空（或空气）腔体的尺寸要缩小一个比例因子 $(\varepsilon_1/\varepsilon_0)^{-1/2}$。

对填充无耗介质的谐振腔，在样品处磁场的平方的平均值与介质常数成正比，介质腔的优点是，在研究固定尺寸的单晶时，其填充因子比真空腔大，因而增强了腔的灵敏度。

影响谐振腔的谐振频率的另一因素是耦合孔，它等效于一个电感或电容，反射腔与膜片及其等效电路如图 5.12 所示，图中是指电感性耦合时的情况，其中膜片的电感为 L_1，比腔的等效电感 L 小得多，即 $L_1 \ll L$，这时腔的谐振频率为

$$\omega = 1/[C(L+L_1)]^{1/2} \tag{5.38}$$



(a) 反射腔与膜片　　(b) 等效电路

图 5.12　反射腔和膜片及其等效电路

这说明膜片的存在使腔的谐振频率下降。因此，如果要保持同样的谐振频率，就需要缩短腔的长度。此外，环境温度和大气压力也会使腔的谐振频率产生微小的变动。

5.3.5　传输线上的反射和驻波

实际使用时，波导不是无限长的，它的终端一般接有负载，当入射电磁波没有被负载全部吸收时，波导中就因存在反射波而形成驻波，为此引入反射系数 Γ 和驻波比 ρ 来描述这种状态

$$\Gamma = \frac{E_r}{E_i} = \frac{E_r \mathrm{e}^{-i\beta t}}{E_i \mathrm{e}^{i\beta t}} = \frac{E_r}{E_i}\mathrm{e}^{-i2\beta t} = |\Gamma|\mathrm{e}^{i\varphi} \tag{5.39}$$

$$\rho = \frac{|E_{\max}|}{|E_{\min}|} \tag{5.40}$$

式中，E_r、E_i 分别是某横截面处的电场反射波和电场入射波，φ 是它们之间的相位差，$E_{\max}$ 和 $E_{\min}$ 分别是波导中驻波电场的最大值和最小值。ρ 和 Γ 的关系为

$$\rho = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|} \tag{5.41}$$

当微波功率全部被负载吸收而没有反射时，此状态称为匹配状态，此时 $\Gamma = 0$，$\rho = 1$，波导内是行波状态。当终端为理想导体时，形成全反射，此时 $|\Gamma| = 1$，$\rho = \infty$，称为全驻波状态。当终端为任意负载时，有部分反射，此时为行驻波状态（混波状态）。

5.4 电子自旋共振的基本原理

5.4.1 磁场和磁矩

对于一个磁体，通常用磁偶极矩（或称磁矩）$\boldsymbol{\mu}$ 来描述磁体本身的磁性能。一个磁体放在磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，它的磁矩会转到与外磁场 $\boldsymbol{B}$ 相平行的方向上，这个方向使磁矩在磁场中处于势能最低的状态。要使一个磁矩不指向 $\boldsymbol{B}$ 的方向，就必须对其做功，在 $\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 任意取向的情况和 $\boldsymbol{\mu}//\boldsymbol{B}$ 的情况之间是有势能的，使 $\boldsymbol{\mu}$ 不平行于 $\boldsymbol{B}$ 所需的功为

$$E=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}=-\mu B\cos\theta=-\mu_s B \tag{5.42}$$

式中，θ 是 $\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 之间的夹角，μ_s 是 $\boldsymbol{\mu}$ 沿 $\boldsymbol{B}$ 方向的投影。对经典磁体，夹角 θ 可以是 0～2π 之间的任意值，但在原子分子中的磁矩与宏观磁体遵循的规律有所不同。原子、分子或固体中一切电子都具有固有的自旋，电子自旋磁矩可看成是由电子绕其轴线自旋而产生的。此外，由量子力学的结论可知，在外磁场的作用下电子自旋磁矩只能有两个可能的数值，即夹角 θ 为 35°15′或 144°45′。

（1）电子的轨道角动量

由原子物理学可知，运动电荷的基本特性是具有一定的质量、电荷、轨道角动量和磁矩，后两个物理之间总是成正比关系。电子的轨道角动量 $\boldsymbol{p}$ 和轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_l$ 间的关系为

$$\boldsymbol{\mu}_l=-\gamma\boldsymbol{p} \tag{5.43}$$

式中，$\gamma\left(\gamma=\dfrac{\mu_0 e}{2m}\right)$ 为旋磁比，负号表示 $\boldsymbol{\mu}_l$ 与 $\boldsymbol{p}$ 两者的方向相反。

量子力学中指出，原子中电子轨道角动量 $\boldsymbol{p}$ 是量子化的，即 $\boldsymbol{p}$ 在某一已知方向（z 轴）上的分量 p_z 只能取一些不连续的数值，即

$$p_z=\frac{h}{2\pi}m_l=\hbar m_l \tag{5.44}$$

式中，$m_l=l,l-1,\cdots,-l$ 称为电子轨道角动量的 z 分量量子数，而 $l=0,1,2\cdots$ 为电子轨道角动量量子数。普郎克常数 $h=6.625\,59\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$。由式（5.43）和式（5.44）求得轨道磁矩在 z 轴方向的分量为

$$\mu_{lz}=-\gamma p_z=\gamma\hbar m_l \tag{5.45}$$

这是电子绕核做轨道运动的情况。

（2）电子自旋磁矩

对于电子自旋的角动量必须乘一因子 g，其旋磁比为

$$\gamma=g\left(\frac{\mu_0 e}{2m}\right) \tag{5.46}$$

因此，电子自旋磁矩沿磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向的分量可写为

$$\mu_s=-\gamma\hbar m_s=-g\left(\frac{\mu_0 e}{2m}\right)\hbar m_s=-g\mu_B m_s \tag{5.47}$$

式中，m_s 为电子自旋角动量的 z 分量量子数，$\mu_B = \dfrac{\mu_0 e\hbar}{2m}$ 为玻尔磁子，在 SI 单位制中 $\mu_B = 0.9274\times10^{-23}\,\mathrm{A\cdot m^2}$。在 CGS 秒制中，$\mu_0 = 1$，电子电荷为 e/c（光速 c 的引入是由于 e 从 ESU→EMU 单位制的缘故），所以 $\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2mc}$。通常电子自旋的 g 因子接近于 2（自由电子的 $g = 2.002\,32$），而电子做轨道运动的 $g = 1$。

由于自旋角动量取向的量子化，必将导致磁偶极子体系能级的量子化，将式（5.47）代入式（5.42）得到一组在磁场中电子自旋磁矩的能量为

$$E = g\mu_B B m_s \tag{5.48}$$

式中，m_s 的可能取值为+1/2 和–1/2，与其对应的能级为 $\pm g\mu_B B$。这说明塞曼能级间的分裂是随磁场线性增加的，如图 5.13 所示。

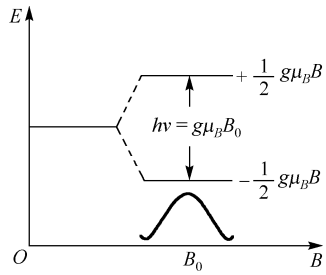


图 5.13　电子自旋能级与磁场强度的函数关系（B_0 为共振时的磁场）

（3）电子自旋共振条件

按量子理论可以得出，电子自旋磁矩与其自旋角动量有如下关系：

$$\mu_s = \gamma h s \tag{5.49}$$

式中，s 是电子自旋角动量量子数，电子自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 在磁场 $\boldsymbol{B}$ 中的运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = -\gamma\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} \tag{5.50}$$

设恒定磁场 $\boldsymbol{B}$（亦称静磁场）沿 z 轴方向，其幅值为 B_0。若在对上述磁矩加上恒定磁场 B_0 的同时，再在垂直于 B_0 的平面上加一转动频率为 ω 的圆偏振高频磁场 B_1，并取 $B_1 \ll B_0$，当满足共振条件时，由于 B_1 的作用，对自旋体系另加了力矩，因而影响 μ 绕 B_0 的进动。即 μ 在不断绕 B_0 进动的同时，还要绕 B_1 做缓慢的进动，因而，它与 B_0 的夹角 α 是时间的函数。

此外，由于两种进动的合成，使其磁矩 μ 在垂直于 B_0 的平面上螺旋式地上下摆动，这样 μ 在 B_0 上的投影变成沿 $\pm z$ 轴上的一条直线，在这个投影分别达到 $\pm z_{\max}$ 状态时，磁矩立即做反方向的螺旋式运动，这种周期性的运动将持续到高频磁场 B_1 停止作用。

由上述可知，只有当射频场的频率 ω 与拉莫尔进动频率 ω_0 相等时，自旋磁矩 μ 才与 B_1 发生相互作用，这就是所谓的磁共振条件。共振时所引起的 μ 与 B_0 间倾角的变动必将导致自旋磁矩分量的改变，因而，对应的能量也发生变化。因此，当 $\omega = \omega_0$ 时，有

$$\omega = \gamma H_0 = g\mu_B B_0 / h \quad 或 \quad h\nu = g\mu_B B_0 \tag{5.51}$$

结合 $E = g\mu_B B_0 m_s$ 来看，共振时自旋电子就从射频场吸收能量由低能级跃迁至高能级，产生电子自旋共振吸收现象。

但当 $\omega \neq \omega_0$ 时，μ 与 B_1 间的相位将交替地与 B_1 同相或异相，经一段时间，所受的平均力矩为零，这相当于不产生相互作用，即不满足共振条件，这时不产生共振吸收现象。

5.4.2　自旋弛豫

电子自旋共振吸收或发射的信号，只有当两个自旋能级间的粒子数存在差别时，才能检测到，由于电子在能级 E_α（$m_s = +1/2$）和 E_β（$m_s = -1/2$）间的跃迁，从而产生吸收或发

射过程。这两个过程的速率与态的布居数、微波能量密度以及跃迁矩阵元的平方成正比。垂直于稳恒磁场 B_0 的微波振荡场（$h\nu$）可感应出两种形式的跃迁；从低能级 E_β 跃迁到高能级 E_α 的过程吸收能量；反之辐射能量。由于低能级的粒子数较多，两个过程相抵的结果是吸收大于辐射，结果是净吸收能量。整个过程最终导致各能级的布居数发生变化。

当外磁场加在自旋为电子上时，其能级分裂成两个分量

$$E = \pm\frac{1}{2}g\mu_B B \tag{5.52}$$

如图 5.13 所示，令 n_α、n_β 分别表示上、下能级的布居数，当自旋体系处于热力学平衡态时，电子是按玻尔兹曼规律分布在两能级之间，即

$$\begin{aligned}\frac{n_\alpha}{n_\beta} &= \mathrm{e}^{-\Delta E/kT} = \mathrm{e}^{-g\mu_B B/kT} \\ &\approx 1-\frac{g\mu_B B}{kT} = 1 = \frac{h\nu}{kT}\end{aligned} \tag{5.53}$$

设 $N=(n_\beta+n_\alpha)$，$n=(n_\beta-n_\alpha)$，式中 N 为上、下两能级的总布居数，n 为两能级布居数的差值，则有

$$n_\alpha = \frac{1}{2}(N-n)，\quad n_\beta = \frac{1}{2}(N+n) \tag{5.54}$$

设此自旋体系受微波场辐照时，其向“上”和向“下”的受激跃迁几率均为 P，则 φ_β 态布居数变化率应写成

$$\frac{\mathrm{d}n_\beta}{\mathrm{d}t} = P(n_\alpha - n_\beta) \tag{5.55}$$

将式（5.54）代入式（5.55）得到

$$\frac{\mathrm{d}n_\beta}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{1}{2}\right)\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -Pn \tag{5.56}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -2Pn \tag{5.57}$$

解上式布居差变化率的微分方程得

$$n = n(0)\mathrm{e}^{-2Pt} \tag{5.58}$$

式中 $n(0)$ 为 $t=0$ 时的布居数差值。式（5.58）表明：虽然起始的布居差值为 $n(0)$，但加上微波共振场后，将使该差值随时间按指数规律衰减，最终因上、下能级的布居数相等，出现所谓的饱和现象。因而只能看到瞬态共振信号。另一方面，体系从辐射场吸收能量的速率为

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = n_\beta P(E_\alpha - E_\beta) + n_\alpha P(E_\beta - E_\alpha) = nP\Delta E \tag{5.59}$$

式（5.59）表明：只有当 n 为有限值时，才能从辐射场吸收能量。换句话说，当两能级的不成对电子的布居数变成相等后，如果没有其他相互作用，此后就不能产生微波能量的净吸收，即不呈现 ESR 信号。

事实上，ESR 信号并非瞬态的，而是稳态的，这说明自旋体系受微波场辐射时，不仅发生“辐射跃迁”，同时还存在其他相互作用，使其从不平衡状态恢复至平衡状态，这样才有可能保持稳态的 ESR 信号，这种恢复平衡的过程称为弛豫过程。

共振时谱线的线宽、线型和饱和均与自旋体系内的弛豫机制有关。线宽取决于体系内各种弛豫相互作用的强度，线型取决于这些相互作用的类型，饱和现象则是由于体系内自旋-晶格相互作用太弱所致。因此，分析线形可以测定许多动力学过程的速率，对波谱特性的分析也有助于研究弛豫相互作用的性质和强弱，并可测定 t_1 和 t_2。下面叙述两种弛豫过程。

5.4.2.1　自旋-晶格弛豫

由式（5.58）知，加上微波共振场后，布居差值 $n(0)$随时间按指数规律衰减，最终上、下能级的布居数相等，因而只能看到瞬态共振信号。然而由于存在自旋-晶格相互作用，能量将从自旋体系转移到周围晶格而引起晶格诱导跃迁，从而使系统由非平衡态恢复到平衡态，因此能观察到稳定的共振信号。设平衡时布居数差为 n_0，这种弛豫相互作用引起布居数的变化与自旋-晶格时间 t_1 成反比，即

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=-\frac{n-n_0}{t_1} \tag{5.60}$$

由于 $t_1=\frac{1}{2}\overline{P}$，其中 $\overline{P}$ 为自旋-晶格引起的平均跃迁几率，因此，平均自旋寿命为 $2t_1$。

实际上，有微波场存在时，布居差值的总变化率应等于式（5.57）的微波场效应和式（5.60）的弛豫效应的总效应，即

$$\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}\right)_{总}=2Pn+\frac{(n-n_0)}{t_1} \tag{5.61}$$

平衡时，$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=0$，由上式可求得 $n=\frac{n_0}{(1+2Pt_1)}$。式（5.61）表明：有微波磁场存在时，两能级间的布居差值 n 与自旋体系受激跃迁的几率 P 及 t_1 有关。

自旋体系的宏观状态一般用磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 来描述，它是单位体积的平均磁矩。如果外加磁场沿 z 轴方向，在外磁场作用下，某些自旋翻转的结果是由于 $\boldsymbol{M}$ 沿 z 轴的分量 M_z 趋于某一稳定值，此值与所测得的静磁化率成正比。由于 M_z 与两能态布居数的差值 n 成正比，故式（5.60）又可改写为

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}=\frac{M_z-M_z^0}{t_1} \tag{5.62}$$

设 $t=0$ 时，$M_z=0$，则式（5.62）的解为

$$M_z=M_z^0(1-\mathrm{e}^{-t/t_1}) \tag{5.63}$$

式中，M_z^0 为热平衡时沿外磁场方向的磁化强度。可见，t_1 为磁化强度 M_z 升至 $63\%M_z^0$ 所需的时间，其物理意义是：磁化强度的 M_z 分量的变化是由某些偶极子自旋态 m_s 的改变所致，在没有外辐射场的情况下，只有与环境（晶格）交换能量才能实现自旋态的变更。此能量交换是借助晶格诱导跃迁实现的。因此，t_1 表征了自旋-晶格相互作用时间，故称之为自旋-晶格弛豫时间，也称为纵向弛豫时间。

5.4.2.2 自旋-自旋弛豫

自旋-自旋弛豫是相邻离子的本征磁矩（自旋磁矩）之间产生的磁场涨落引起的自旋体系内部的相互作用。当未加横向磁场 B_1 时，各个自旋间的 μ_x、μ_y 的相互关系存在杂乱无规的相位，这时 M_x、M_y 的平均值为零。在 $x-y$ 平面上加 B_1 时，将使 M_z 在空间翻转，导致自旋体系形成相位相干，从而产生有限值的 M_x 或 M_y，它们合成横向磁化分量 $M_\perp$。该横向分量磁化强度的弛豫过程可由下式描述：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t}&=-\frac{M_x}{t_2},\quad M_x(t)=M_x(0)\mathrm{e}^{-t/t_2}\\ \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t}&=-\frac{M_y}{t_2},\quad M_y(t)=M_y(0)\mathrm{e}^{-t/t_2}\end{aligned}\tag{5.64}$$

式中，t_2 表示恢复无规相位的时间，称为自旋-自旋弛豫时间，也称为横向弛豫时间。从式（5.64）可知，当 B_1 停止作用后，自旋体系很快地恢复到相位无规的平衡态。

由式（5.51）来看，共振吸收谱线应该是单色的，谱线应无限窄，这与实际不符。由于自旋-自旋相互作用，对某一给定自旋来说，它不仅处在外磁场 B_0 中，还处于其他自旋所形成的“局部磁场 B'”中，所以真正的共振磁场为 B_0+B'，这个附加的微小磁场 B' 由于各处不同而有一个分布，所以各自旋进动的频率并不一致，而是分布在 $\omega=\gamma(B_0+B')/\mu_0$ 范围内，结果使共振谱线增宽。又由于各个自旋磁矩绕磁场方向进动的速率不同，使得各自旋磁矩相位更加杂乱无章，使其 M_x、M_y 趋于零的平衡态，这就是自旋-自旋弛豫的过程。

5.4.2.3 线宽

电子自旋共振谱线分为均匀增宽和不均匀增宽，在均匀增宽的条件下，所有自旋都具有同样的环境，例如，由于热起伏，每一个顺磁离子受到一个均匀的随时间起伏的局部场作用，导致一定程度的谱线展宽。在不均匀增宽的情况下，样品中各种自由基的不成对电子处于不同的有效磁场中，因此，当外磁场扫描时，各时刻只有一小部分的自旋处于共振状态，所观察到的谱线是大量个别分量叠加的结果，但各个分量之间有微小的相移，结果合成的波包近似于高斯线型。

此外，引起不均匀增宽的原因还有，由于磁场不均匀、固体中无规则取向体系中的各向异性相互作用、存在尚未分辨出来的超精细结构而引起不均匀增宽。

均匀增宽的实质是指在各个偶极子处，认为稳定磁场和时间平均磁场之和是相等的，但瞬时磁场却有所不同，这表明每个偶极子的线型均相同，它们合成的线型是洛伦兹线型。自然线宽反映了激发态能量的测不准性，该测不准性与弛豫时间的关系由海森伯原理决定，即

$$\Delta E\cdot\tau\geqslant\hbar/2\quad\text{或}\quad g\mu_B\Delta B\tau\leqslant\hbar/2\tag{5.65}$$

故

$$\frac{1}{\tau}\leqslant 2\gamma\Delta B\tag{5.66}$$

式中，ΔE 是能量宽度，ΔB 是半峰高处的半宽度，γ 是电子旋磁比，τ 是新引入的弛豫时间，它表征了不成对电子自旋与其他自旋和晶格间的耦合。由式（5.66）可知，当样品受功率足够大的微波辐射时，自旋态的寿命将缩短，这将导致吸收谱线的增宽，共振吸收削弱，乃至饱和，这也称为饱和增宽。

理论和实践证明：半峰高处的半宽度 ΔB 与弛豫时间 τ 有如下关系：

$$\frac{1}{\tau} \leqslant k\gamma\Delta B \tag{5.67}$$

在微波功率未达到饱和的情况下，k 为与线型有关的常数，对洛伦兹线型来说，$k=1$，对高斯线型来说，$k=(\pi\ln 2)^{1/2}$。由于 $1/\tau$ 是线宽的线性函数，所以它包含寿命增宽和自然的均匀增宽，前者反映自旋-晶格弛豫，用 t_1 来表示；后者反映自旋-自旋弛豫，用 t_2 表示。如果自旋所吸收的能量快速地转移环境使晶格发生振动，则线宽为 t_1 的函数；如果自旋与晶格的相互作用微弱，而能量快速地分布于体系且不影响总能量，那么线宽主要与 t_2 有关。这里需要说明的是，自旋-自旋弛豫只是失去相位相干，并不包含能量变动，也就是自旋体系与晶格之间没有能量净流动，这是与自旋-晶格弛豫迥然不同的。

一般当 B_1 的幅度较小时，考虑纵向和横向弛豫效应，则总的弛豫时间 τ 可写为

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2t_1} + \frac{1}{t_2} \tag{5.68}$$

t_1 与 t_2 中哪一个对线宽起决定作用主要取决于相互作用的活性。例如，对稳定的自由基，由于没有轨道角动量贡献，$t_1 \gg t_2$，这时 $\tau \approx t_2$；而对于过渡金属离子，t_1 很短而致谱线很宽，这时 $\tau \approx t_1$。

实际应用中式（5.68）也写成

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2t_1} + \frac{1}{t_2} = \frac{g\mu_B}{h}\Delta B \tag{5.69}$$

这里 ΔB 取实际测得的谱线宽度。对于洛伦兹线型，对式（5.67）取 $k=1$ 有

$$t_2 = \frac{1}{\gamma\Delta B} = \frac{h}{g\mu_B\Delta B} \tag{5.70}$$

用该式可估算横向弛豫时间。

第6章　真 空 技 术

真空技术是一门理论与实践结合得十分紧密的技术，几乎所有的微电子器件、薄膜材料的制备、处理和表征都是在真空或者较低的气压下进行的。在工业技术以及人们日常生活中都离不开真空技术，因此，了解有关气体的基本性质、真空的获得及测量等方面的知识是进一步研究制备真空器件及薄膜材料的基础。本章将对常用的真空技术知识进行简单地介绍。

6.1　真空的基本性质

6.1.1　真空的基本性质

真空技术（vacuum technique）是使气体压强低于地面大气压强的技术。

真空是指给定的空间内气体的压强远小于 101.325 kPa（即 1 atm）的稀薄气体空间。

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{N/m}^2$$

在真空技术中，除国际单位制的压强单位帕（Pa）外，常以托（Torr）作为真空度的单位。1 托等于 1 毫米汞柱所产生的压强，即

$$1\ \text{Torr} = 133.322\ 4\ \text{Pa}$$

按气体压强大小的不同，通常把真空范围划分为

低真空：　1×10^{5}～1×10^{2} Pa

中真空：　1×10^{2}～1×10^{-1} Pa

高真空：　1×10^{-1}～1×10^{-6} Pa

超高真空：　1×10^{-6}～1×10^{-12} Pa

极高真空：　1×10^{-12} Pa 以下

真空状态下由于气体稀薄，气体的分子密度小于大气压强下的气体分子密度。因此，分子与分子之间、分子与其他质点（如电子、离子等）之间以及分子与各种表面（如器壁）之间相互碰撞次数相对减少，使气体的分子自由程增大。表 6.1 列出不同压强下空气分子密度及平均自由程。

表 6.1　不同压强下，20℃空气分子密度与平均自由程

压强（Pa）	1×10^{5}	1×10^{2}	1×10^{-1}	1×10^{-4}	1×10^{-6}	1×10^{-10}
分子密度 n（cm^3）	2.5×10^{19}	2.5×10^{16}	2.5×10^{13}	2.5×10^{10}	2.5×10^{8}	2.5×10^{4}
平均自由程 $\bar{\lambda}$（cm）	1×10^{-5}	1×10^{-2}	1×10^{1}	1×10^{4}	1×10^{6}	1×10^{10}

从表 6.1 可见，在高真空或超高真空条件下，空气分子的平均自由程可以很长，例如，在 1×10^{-6} Pa 的真空条件下，空气分子的平均自由程达到 10 km，这就为制造各种电真空器件（如电光源、表面物理实验、粒子加速器、聚变反应及空间环境模拟）提供了良好条件。

在真空状态下，由于分子之间的距离很大，它们之间的相互作用力完全可以忽略。因此，热力学与统计物理中研究的理想气体的各种定律完全适合于这种状态。

6.1.2　真空状态下气体分子的统计规律

6.1.2.1　气体分子热运动速度 v 的分布

在高真空及材料蒸气压小于 10^{-3}Pa 时，气体分子热运动速度 v 的分布可以用麦克斯韦-玻尔兹曼（Maxwell-Boltzmann）分布描述为

$$f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{M}{2RT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2\mathrm{e}^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \tag{6.1}$$

式中，M 为气体分子的相对原子质量，T 为热力学温度，R 为气体常数。式（6.1）表明，气体分子的速度分布只取决于分子的相对原子质量 M 与气体的热力学温度 T 的比值。由麦克斯韦-玻尔兹曼分布还知道，气体分子运动速度的三个分量 v_i（$i=x$、y、z）均满足分布函数

$$f(v_i)=\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\cdot\mathrm{e}^{-\frac{Mv_i^2}{2RT}} \tag{6.2}$$

由式（6.1）可以求出气体分子的平均速度为

$$\overline{v}_a=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{6.3}$$

因此，不同气体分子的平均速度也与 M/T 的值有关。

6.1.2.2　气体的压力

理想气体定律：气体分子运动论指出，气体的压力 p 与气体分子的动能，或者说是与气体的温度成正比，即

$$p=\frac{n\pi Mv_a^2}{8N_\mathrm{A}}=\frac{nRT}{N_\mathrm{A}} \tag{6.4}$$

式中，n 为单位体积内的分子数，N_A 为阿伏伽德罗（Avogadro）常数，n/N_A 即是单位体积内气体分子的摩尔数。满足式（6.4）所描述的性质的气体就属于理想气体。

6.1.2.3　单位面积上气体分子的碰撞频率

真空及薄膜技术中常用的另一个物理量是气体分子对于单位表面的碰撞频率，即单位面积上气体的能量。设想有一个薄膜清洁衬底，在单位时间内，它的单位表面积上受到气体分子碰撞的次数（称为气体分子的通量 Φ）应该正比于薄膜的沉积速度，即

$$\Phi=\frac{nv_a}{4} \tag{6.5}$$

式中，v_a 和 n 分别是分子的平均速度和气体分子的密度，因子 1/4 是对气体分子的运动方向和速度进行平均之后得出的一个系数。将式（6.3）和式（6.4）代入式（6.5）中求出

$$\Phi=\frac{N_\mathrm{A}p}{\sqrt{2\pi MRT}} \tag{6.6}$$

即气体分子的通量与压力成正比，但与温度和相对原子质量乘积的 1/2 次方成反比——克努森（Knudsen）方程。这是真空沉积技术中最常用的方程之一。

在高真空条件下，如何计算在清洁衬底上沉淀一层杂质所需的时间？设每一个向衬底运动的气体杂质分子都被衬底所俘获，由式（6.6）可求出衬底完全被一层杂质气体分子所覆盖需要的时间为

$$\tau = \frac{N}{\Phi} = \frac{N\sqrt{2\pi MRT}}{N_{\mathrm{A}}p} \tag{6.7}$$

式中，N 为衬底单位表面的原子数。式（6.7）表明，在大气条件下，洁净衬底被污染所需的时间约为 5.5×10^{-9} s，而在 10^{-8} Pa 的高真空中，上述时间可延长至 10 h 左右。这说明在薄膜技术中获得和保持适当的真空环境的重要性。

6.1.3 物质的蒸发速度

在一定温度下，每种液体或固体物质具有特定的平衡蒸气压。只有当环境中被蒸发的分压降低到它的平衡蒸气压以下时，才可能有物质的净蒸发。根据式（6.6），单位源物质表面上物质的净蒸发速率应为气体分子的通量，即：

$$\Phi = \frac{\alpha N_{\mathrm{A}}(p_{\mathrm{s}} - p)}{\sqrt{2\pi MRT}} \tag{6.8}$$

式中，α 是介于 0～1 之间的系数：p_{s}、p 分别为平衡气压和实际情况下的分压。当 $\alpha = 1$，$p = 0$ 时，Φ 取最大值。式（6.8）的另一种形式为

$$\Gamma = \alpha(p_{\mathrm{s}} - p)\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \tag{6.9}$$

式中，Γ 为单位物质表面的质量蒸发速度。由于物质的平衡蒸气压随着温度的上升增加很快，因而对物质蒸发速度影响最大的因素是蒸发源的温度。

6.2 真空的应用

真空作为一门交叉性极强的学科，其应用已经渗透到机械、电子、生物工程、材料科学、表面科学等各行各业之中。特别是近年来，一些新兴技术的飞速发展，给真空技术提供了越来越广阔的应用舞台。从各种具有特殊功能的纳米材料研制到集成微机电系统的制造，从大型粒子加速器及受控核聚变的运转到人造卫星、宇宙飞船的成功升天，真空作为不可或缺的技术和条件，已经被越来越多的人所充分认识。下面简要介绍各真空状态的应用。

6.2.1 低真空（1×10^5～1×10^2 Pa）

在低真空范围，空间气体的特性与大气差别不大，但是气体压强与大气压强间的绝对压差很大，达到 9.8 N/cm^2，因而可用这个压力差作为机械能的来源，这种机械能具有压强处处均匀的特点，例如，可均匀地在各种形状物体的表面上施加压力。利用这种性质在工业、工程上可进行真空搬运、真空浇灌、真空过滤。真空浸渍作为一种新工艺也开始被应用，即将

纤维状的疏松物质通过抽空、浸渍、固化变为新型材料。医学上用真空吸引器吸出胸膜积水，以及用于人工引流。此外，中医上的真空火罐，日常生活中的吸尘器及真空排污车，食品工业中真空封装，都是真空技术的应用。

6.2.2　中真空（1×10^{2}～1×10^{-1} Pa）

中真空范围内的气体分子密度与大气压下的密度相差较大，如果在这种环境中加热金属，可以基本上避免气体对金属的化合作用，是金属冶炼、出气、浇铸和热处理的良好条件。真空热轧、模具表面真空渗铬都会提高材料的性能。真空蒸馏在制药、石油、食品工业上取得了广泛的应用。用真空冷冻干燥、脱水，制得干血浆、奶粉、速溶咖啡等，都是在中真空范围进行加工。

在中真空状态下，气体分子的流动逐渐从黏滞态过渡到分子态，对流现象几乎消失，热传导减少，把双层空间制成低真空可以达到保温作用，利用这一特点可制成杜瓦瓶、保温瓶。此外，一些高级电容、红外热电阻等电子元件也封装在中真空环境中。

6.2.3　高真空（1×10^{-1}～1×10^{-6} Pa）

由于处于高范围空间中的气体分子密度很小，物体与气体分子的化学作用十分微弱，因此，在这种环境中进行稀有金属、超纯金属、超纯合金及半导体材料的熔炼和精制几乎不会混入任何杂质，可以获得高品质的合金及新型合金材料。

在高真空范围的气体分子平均自由程可达到几米甚至上千米，远大于容器的尺寸，这意味着气体分子间的碰撞机会十分小，分子平均自由程长，有利于薄膜材料的制备。蒸发的材料分子在这个环境中将形成所谓的“分子射线”，可以得到可控制的蒸发物图形，真空沉淀是材料学中的重要部分，如超导薄膜、超硬金刚薄膜、氮化钛膜及超声波元件的钛酸钡膜，各种光学器件膜态、高密度磁带、磁盘、激光唱盘，以及摄像管的光导膜、显像管荧光屏的铝衬等都在高真空中制备，真空沉淀是现代制作薄膜最常用的方法之一。

在高真空条件下，电子与所在空间的气体分子碰撞几率很小，与热电子发射相结合便形成电真空工业。各种电子管、离子管、电光管、电子束管、电子衍射仪、显像管、加速器、质谱仪、中子管、核辐射气体探测器、气体激光器等都是在高真空下工作和制造的。

6.2.4　超高真空（1×10^{-6}～1×10^{-12} Pa）

宇宙空间的气体压强属于这个范围，所谓“空间仿真”就是人为地制造宇宙空间的压强和成分，用来研究火箭、卫星等在空间飞行的实验，这种实验条件的获得要付出巨大的费用。但航天轨道飞行器的发展，为人们提供了难以获得的科学实验和生产工艺条件的真空和微重力环境。

总之，真空技术应用十分广泛，现代的科学实验和相当高精端的材料生产、生物制药、电子产品生产加工等高科技项目都离不开真空技术。

6.3　真空的获得

在物理实验中，真空的应用十分广泛，因此真空技术是一门重要的实验技术。前面简要地介绍了真空的性质及应用，本节将就近代物理实验课程中的有关内容进行介绍。任何一个

真空系统总是由下列几部分组成：待抽空的容器、获得真空的设备（真空泵）、连接管道与阀门、测量真空的规管等。下面分别对上述各部件进行简单的介绍。

6.3.1 真空的获得

任何真空泵都不可能达到绝对真空，即只能达到一个极限值，这个极限称为极限压强，用 p_{utmost} 表示，简写为“p_{u}”。它表明抽气过程进行足够长时间后所能达到的最低压强，决定了真空泵能否满足实际工作的需要，是真空泵的重要指标。另一个指标是抽气速率，表征一台泵的抽气能力，根据被抽气容积的大小选择不同抽气速率的真空泵，抽气速率是指某一压强下单位时间抽出气体的体积，表示为

$$S=-\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right)_p \qquad (p=\text{常数}) \tag{6.10}$$

式中，S 为正值时表示抽气，体积随时间增加而减小。

实际上容器的体积一般是不可变化的，抽气只是改变容器内气体的压强。由理想气体状态方程可知，当温度不变时，$V\mathrm{d}p+p\mathrm{d}V=0$，两边对时间微分，并考虑式（6.10），得到

$$S=-\frac{V}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} \tag{6.11}$$

即容器内气体压强变化为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=-\frac{S}{V}p \tag{6.12}$$

实际上 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t=0$ 时，气体压强 p 不可能为零，而是极限压强 p_{u} 值，因此对式（6.12）进行修正，应写成

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=-\frac{S}{V}(p-p_{\mathrm{u}}) \tag{6.13}$$

令

$$S_0=S(1-p_{\mathrm{u}}/p) \tag{6.14}$$

为实际抽气速率（或称为测得抽速），于是有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=-\frac{S_0}{V}p \tag{6.15}$$

从式（6.14）可见，当 $p\gg p_{\mathrm{u}}$ 时，$S_0=S$，实际抽气速率约等于气体体积的变化率；而当 $p=p_{\mathrm{u}}$ 时，$S_0=0$，表明接近极限真空时，实际上已不能从容器中抽出气体了。

机械泵是通过机械的方法获得真空的设备，应用较多的是旋片式油封机械泵。下面以 2X-2 型旋片式真空机械泵为例介绍其原理。

6.3.2 2X-2 型旋片式真空机械泵

6.3.2.1 工作原理

2X-2 型旋片式真空机械泵的结构和工作过程如图 6.1 所示。旋片式真空泵内有一偏心转子在钢筒定子内旋转，转子附有可沿径向弹性伸缩的一对刮片，旋转时刮片的端头始终与定子内壁保持密合，定子上有一个与被抽容器相连的进气口 C 和一个附有单向气阀阀门的排气

口 D，分别位于转子与定子相切点的两侧。工作原理可用如图 6.1(a)～(d)所示的 4 个过程来描述。当转子顺时针转动至(a)位置时，气体由进气口进入转子与定子之间的空间 A 部分；继续转动至(b)位置时，A 部分的体积扩大；到(c)位置时气体分子将被刮片封隔而使空间 A 部分达到最大；转子进一步转动并使 A 压缩，直到压强增大到可以顶开排气口的单向气阀而被排除泵外（即(d)位置）。抽速与转速及空间 A 的大小有关，一般约为每秒几升。2X-2 型旋片真空泵技术参数如表 6.2 所示，泵轴转速为 450 r/min，抽气速率为 2 L/s。

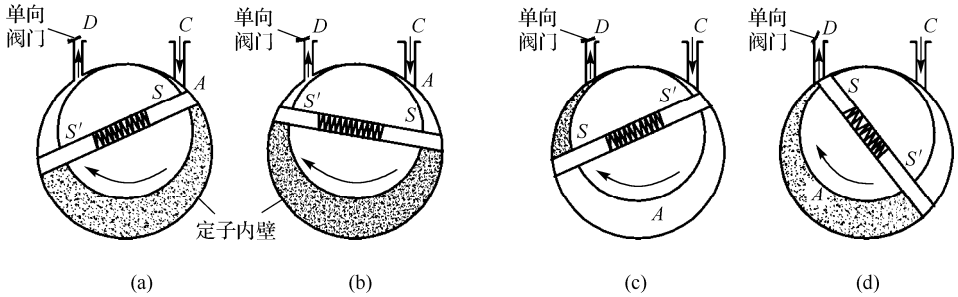


图 6.1　机械泵结构与工作原理

表 6.2　2X-2 型旋片真空泵技术参数

极限真空（Pa）	抽气速率（L/S）	电动机功率（kW）	温升（℃）	进气口径（mm）	转速（r/min）	用油量（L）	噪声（dB）	外形尺寸（cm）	适用电磁阀型号	重量（kg）	冷却方式
5×10^{-2}	2	0.37	≤40	18	450	0.7	68	56×31×39	DDC-JQ25	58	自然冷却

由于在结构设计上不可能将被封隔的气体压缩到体积为零，所以在排气口附近存在一有限的“死角”，如果进气口的压强已经很低，以致泵内气体被压缩到“死角”处时还不足以顶开气阀，则气体便不能排出泵外，这时的压强称为极限压强。可以证明：如果假设 A 室的最大和最小容积分别为 $V_{\max}$、$V_{\min}$，进气口的压强为 p_a，则极限压强为

$$p_u = \alpha p_a \frac{V_{\min}}{V_{\max}} \tag{6.16}$$

式中，α 为与设备几何形状和漏气因素相关的系数。从该式可以看出，如果降低进气口处的压强 p_a 值，泵的极限真空度将会得到提高，

采用两个旋片泵串联结构的二级泵可达到 10^{-2} Pa 量级的极限压强。需要注意的是，大气中的水蒸气在压缩时会产生凝结现象，即压缩到一定的压强时，水蒸气将凝结成水滴，但这时的压强还不足以顶开气阀，这样水蒸气并不能以气态方式排出泵外，而是以液滴的形式留在泵内，最终必然混入泵油内而使极限真空变坏，并使泵的内壁生锈。为了克服这一问题，在定子的阀门排气口上装一个气镇阀，可定时地将一定量的空气引入泵内的压缩区，使水蒸气与压缩气体混合，在水蒸气还没有被压缩成液滴时，混合气体的压强就足以顶开阀门而被排出到泵外。

6.3.2.2　使用方法

（1）使用前先检查泵的性能，即用热偶真空规（见 6.4.1 节）测量泵的极限真空度，并检查泵在正常工作条件下长期运转时，温度不应大于 40 ℃。

（2）注意泵上是否配有电磁截止放气阀，否则，在设计管道时应考虑到在泵停止工作时，如何防止反油现象。

（3）检查完后可以启动机械泵。但是，如果泵已经长期不用或室温太低时，有可能启动困难，这时可以在切断电源的条件下用手转动皮带，使泵旋转数周，排除泵腔内的泵油，这样就可以通电启动。

（4）停机前，应先关闭真空阀门，再切断电源；停机后，应立即将泵的抽气口与大气接通，以防止反油，若配有电磁截止放气阀，当切断电源时，泵的抽气口就与大气接通。

6.3.3 油扩散泵

油扩散泵是气流泵的一种，它是利用高速定向运动的蒸气使气体分子获得定向流动的动能。图 6.2 给出了金属油扩散泵的结构示意图。加热油锅中的硅油，油蒸气流沿管筒上升，从喷口（三个或四个）高速向下喷射，带动气体分子，使它自上而下做定向流动。气体被带到前级泵时，被前级泵抽走，油蒸气则在水冷的管壁上凝结，回入泵底的油锅，重新加热，这样周而复始，就能连续抽气，所以泵壁外有一段冷凝水套。当在排气口处的压强维持在 $1\sim10^{-1}$ Pa 时，这一扩散泵的极限真空可达 $10^{-4}\sim10^{-5}$ Pa，如果出口处压强过高，则扩散泵便不能工作，而且泵油也将氧化而变质。泵油具有蒸气压很低的特点，属于高分子化合物，氧化变质后的泵油因油分子发生裂变，蒸气压升高，这将严重影响泵的极限真空。

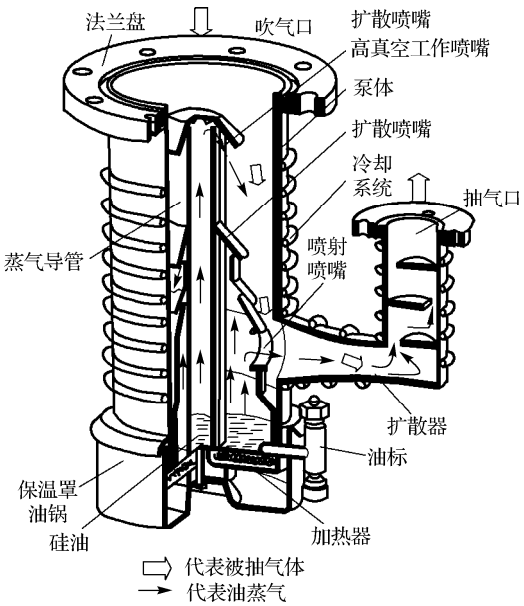


图 6.2 金属油扩散泵结构示意图

扩散泵的主要优点是结构比较简单，抽速快，没有转动部分，且不需要特殊的电源。它的缺点则是开始工作时温升时间较长，热的泵油暴露在大气中时，会使泵油裂变而变质，所以扩散泵停止加热后还要等泵油冷却一段时间才能停止前级泵的工作。

在加热泵油时，必须在前级泵达到一定的低压强后才能加热泵油，使扩散泵工作。在加热泵油之前，必须先开冷却水，否则泵油的蒸气将污染整个真空系统。如果突然停水，应赶快切断加热电源。

6.4 真空的测量

真空的测量技术是与真空环境的获得方法密切相关的。根据真空度或气体压力范围的不同，其测量方法也大相径庭。

在进行真空测量时需要指出的是，用仪器测出的真空度与真空室的实际真空度之间可能会由于温度不同而存在一定的误差。在气体流动状态下分子处于流状态，而且真空室与测量点之间存在较细的管道连接，这都会产生一定的误差，测量压力 p_m 和实际压力 p_c 之间的关系可由分子净能量为零的条件得出，即式（6.6）可写成如下形式：

$$\frac{p_c}{p_m}=\sqrt{\frac{T_c}{T_m}} \tag{6.17}$$

式中，T_c 为真空室温度；T_m 为测量点处气体的温度。因此，当测量点处温度高时，相应测出的气体压力也将偏高；相反，当测量点温度低时，测量出的气体压力也偏低。显然，T_c 和 T_m 之差越大，造成的测量误差也将越大。

不过在气体压力升高时，气体的流动状态接近甚至达到黏滞流状态的情况下，上述温度差别造成的测量误差将趋于零。这时，任何气体压力的梯度都将由于气体的迅速扩散而趋于消失。下面介绍几种真空测量方法。

6.4.1　热偶真空规

在低压强时，气体的热传导与压强有关，热偶真空规利用这一性质来测量系统的压强。热偶真空规的结构如图 6.3 所示。F 为加热用的钨丝；E 和 N 为热偶，常用 ϕ0.05 mm 的优铜（EUREKA，镍 43%+铜 57%）和镍-铬（NICHROME，镍 80%+铬 20%）热电偶制成，用以测量加热钨丝的温度。当加热电流恒定不变时，由于气体的热导率与气体压强大小有关，因此钨丝（热丝）的温度将随管内的气体压强而变化。由于气体的热导系数为

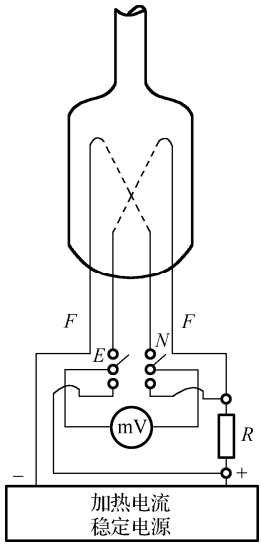


图 6.3　热偶真空规的结构图

$$\chi=\frac{1}{3}\rho\bar{\lambda}\bar{v}C_v \tag{6.18}$$

式中，ρ、$\bar{\lambda}$ 是气体分子的密度和平均自由程，$\bar{v}$ 和 C_v 为气体的平均速度及定容比热，乘积 $\rho\bar{\lambda}$ 在常压下是与压强无关的常数，所以气体的热传导不随压强的变化而变化。但当压强降低至其分子的平均自由程大于容器的线度时，气体分子自由程将受到容器限制，这时 $\rho\bar{\lambda}$ 便与压强有关了，气体的热传导变化使热丝改变从而反映出气压的变化。

真空度高时，气体的热导率减小，热丝的温度升高，热偶的输出增大，毫伏表的示值增加。如果把毫伏表跨接在电阻 R 上，就可用它来测量热丝的加热电流。

使用热偶真空规时需要根据热丝的要求调节适当的工作电流，它的测量范围为 $10\sim10^{-1}$ Pa。

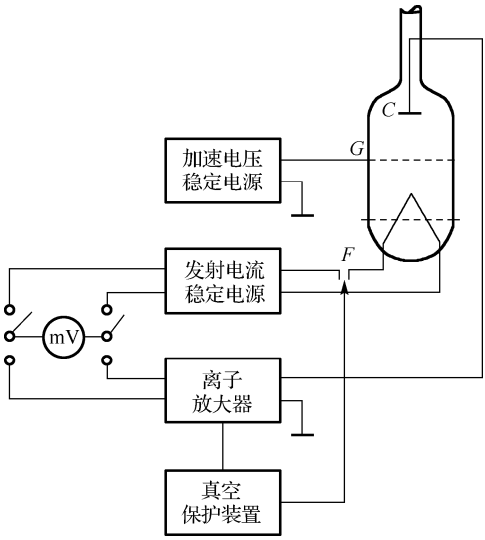


图 6.4　热阴极电离真空规结构框图

6.4.2　热阴极电离真空规

热阴极电离真空规的结构如图 6.4 所示。F 为灯丝（热阴极），对地的电位为+25 V；G 为加速极（栅极），对地电位为+225 V，收集极 C 与离子流放大器相接，所以栅极对阴极电位为+200 V，收集极对阴极电位为–25 V。阴极发射出来的电子在到达栅极的过程中，与管内的气体分子相碰撞，使气体分

子电离，这些离子被电位较低的收集极所收集，形成离子流 i_+，而阴极发出的未经碰撞的电子与电离后的电子均被电位高的栅极所收集，形成电子流 i_e，实验证明：当电离真空规内的压强 $p \leqslant 0.1$ Pa 时有

$$\frac{i_+}{i_e} = C_p \tag{6.19}$$

式中，C_p 为特征常数，反映电离真空规管的灵敏度，它的大小与气体的种类有关，所测得的数值与电子在空间飞行的长度有关。可以推得

$$C_p = \frac{\pi r^2 L}{kT} \tag{6.20}$$

式中，r 为气体分子半径，T 为气体温度，当收集的电流 i_e 维持不变时，则有

$$p = \frac{i_+}{C_p i_e} \tag{6.21}$$

因此，离子流 i_+的大小与管内的气体压强成正比。使用电离真空规前，应先用热偶真空规测量系统的真空度，当真空度优于 0.1 Pa 时，方可使用电离真空规，因为阴极丝在高于 0.1 Pa 时的空气中易氧化而烧毁。

为了增大规管的灵敏度，由式（6.20）知，必须增加电子飞行总长 L，常用的方法有两种：一种是将收集极接负电位，阳极接正电位，此时电子从阴极发射后受阳极加速，由于阳极是疏松的网结构，除小部分电子被阳极直接吸收外，大部分穿过阳极的间隙飞向收集极；但收集极处于负电位，电子受到电场力排斥和阳极正电位的吸引又折回向阴极方向飞行，穿过阳极后受到阴极附近的空间电荷阻挡及阳极的吸引再度折回穿过阳极，结果电子就在阳极附近穿来穿去进行振荡，直到最后被阳极吸收，这样电子的实际飞行路径就大于阴极和阳极间的几何距离，C 值就会明显提高。另一种方法是使用磁场令电子做迂回飞行。

6.4.3 SG-3 型复合真空计

SG-3 型复合真空计是一种直读式真空测量仪器，用热偶真空规测量低真空，用热阴极电离真空规测量高真空。其内部配有这两种真空规所需的电源及各种设备。合上电源开关，热偶真空规的热丝就与它的电源接通，可用面板上的电位器旋钮把热丝的加热电流调整到指定值，然后再转换到测量挡，用毫伏表测量系统的真空度。当系统的真空度优于 0.1 Pa 时，方可开启电离规电源并用它测量真空度。具体操作方法详见仪器使用说明书。

6.4.4 冷阴极电离真空计

冷阴极电离真空计是无热丝的真空计，其结构类似于一个磁控管，中间为阴极，两极间加直流高压。在电场作用下，阴极场发射电子，在垂直于电场的方向上再加一个磁场，使电子在电场空间做螺旋线运动。电子从电场中获得能量，在与气体分子碰撞时发生电离现象，形成离子和电子，分别向阴极和阳极方向运动，由于电子质量小，可以获较大的能量，再不断地电离气体分子，在阴极和阳极上分别形成离子流和电子流。实验发现，离子流 I_+ 和气体压强 p 存在如下非线性关系：

$$I_+ = Cp^n \tag{6.22}$$

式中，C 为灵敏度，n 为与阴极材料、电磁场强度及气体种类等有关的常数，一般取 1.1～1.4，由于这一指数仅当 $p < 0.13$ Pa 时才成立，所以它不能完全代替热偶真空规。

冷阴极电离真空计的优点是灵敏度高，使用寿命可以无限期，结构也十分简单，目前改进后的冷阴极可以测量的压强范围为 10^{-10} Pa，但这种真空计稳定性较差，指示计数是非线性的。

6.4.5　真空规的标定

上述几种真空规（热偶、电离、冷规）都是相对真空规，也就是不能从它测得的物理量直接得出相应的压强值，因此必须用测量真空压强的绝对法来标定。常用的有：①绝对真空规（或压缩式真空规）标定法；②小孔流量法，或称泄流法；③副标准比较法。在参考文献[30]中对上述各种方法有详尽的介绍。

6.5　真空系统的检漏

真空系统很容易出现漏气现象。封接技术或密封材料不佳，或温度变化及应力的作用，都可能导致真空系统漏气。对金属系统来说，金属材料本身有微孔也是常有的事。真空系统的检漏是一件乏味而又费时的工作，但它又是必不可少的。

真空系统的检漏一般按以下两个步骤进行：①确定是否有漏孔；②确定漏孔的位置，有时还需确定漏孔的大小。

确定是否有漏孔的基本方法是“关闭试验”，即先将真空系统抽到一定的压强，然后把待抽容器与真空泵相隔离，这时压强 p 会随时间 t 的延长而升高一些，但最后趋向一饱和值，这是由于结构材料和元件放气所致。如果系统有漏孔，压强 p 会随时间 t 的延长而线性增长，因此根据此曲线就可以制定是否有漏孔存在。

对于金属真空系统，如果漏孔相对较大，可以用如下方法来确定漏孔的位置：用乙醚作为探测气体，用笔把乙醚刷在漏孔处，乙醚在漏孔处剧烈蒸发，使它凝结而把漏孔暂时堵住，这时系统中的压强迅速降低，使真空规的量值发生变化，由此可确定漏孔的位置。

6.6　真空材料的清洁处理

装配到真空系统中的零部件都需要事先进行清洁处理。在各种清洁处理方法中，一般以化学方法为主。对各种不同材料需要使用不同的清洁处理方法（详见参考文献[30]），这里只介绍与本书实验有关的内容。金属材料或零件在经过机械加工后都需要进行去油处理，利用碱性溶液和有机溶剂可以去除油脂，常用的碱性溶液是浓度为 5%～20%的氢氧化钠或氢氧化钾溶液，温度为 70～80 ℃。去油之后，表面上还可能有氧化物，这一般要用酸洗液来处理。下面列举几种常用材料的清洁处理方法。

（1）真空橡皮的清洗（除脏、除硫）：在 15%～20%氢氧化钠溶液中热煮不少于 1 h，用冷水漂净，最后在水中煮沸。

（2）不锈钢去氧化膜：将不锈钢浸在电解液（浓硫酸：浓盐酸：水=10 mL：10 mL：80 mL）中，用 12 V 交流电及石墨电极进行电解，然后充分水洗，再用热风吹干。

（3）电解铜：如果只需要除氧化层，把零件浸在“洗金属铬酸”（三氧化铬：纯硫酸：蒸

馏水=12 g∶3 mL∶100 mL）中 10 s，充分水洗后再浸入蒸馏水中，约 1 h 后用热吹风吹干；如果电解铜很脏，则需先在 4%硫酸中浸渍 10～15 min，然后用冷水充分洗涤，如果有泥污则用刷子除去，再浸入 40%硝酸中，5～15 s 后取出，充分水洗后，用洗金属铬酸浸洗。

（4）钨板钨棒或Φ> 1 mm 的交流电清洗法：适合于清洗与玻璃封接前后的钨棒。电清洗液是氢氧化钾（或氢氧化钠）20 g 与 80 mL 蒸馏水的水溶液，以钨或碳作为电极，交流电压为 7～15 V，时间为 30 s，然后经热水淬浸、冷水冲清和热风吹干。

（5）铝片清洗：浸入 1%的稀硫酸中 10 min 后，用热、冷水冲洗，然后用无水酒精擦洗，再用热风吹干。

（6）钼片、钼棒及钼丝的清洗（要求表面情况良好）：浸入 40%的硝酸中（温度约 20 ℃），这时有大量气泡放出，待全部表面均起反应后取出，即刻用清水把酸充分洗净。在这一步骤中特别要注意，化学反应很快，时间过久，钼片等将发黑变薄或变细，对于细丝最好先用一小段进行试验。用冷水洗净后，浸入用于洗金属的铬酸中[蒸馏水∶三氧化铬∶硫酸（化学纯）=100 mL∶12 g∶3 mL]，室温下约 15 s，取出后充分水洗，最后用蒸馏水漂洗，再热风吹干。

（7）考克脂除去液（也可以去除硅油及硅脂）：用氢氧化钠 15 g+硼砂 5 g+水 100 mL 溶液清洗，然后用水洗后擦干。

（8）乳浊液去油（适用于镀膜前的基板处理）：先用脱脂棉或纱布擦去表面污脏，然后在洗涤剂（常规浓度）中去油，温度以 40 ℃～70 ℃为宜，用流水冲洗、漂净后，在碳酸钠溶液（无水碳酸钠∶硅酸钠，即水玻璃∶水=15～20 g∶2～3 g∶1 L）中浸洗，温度为 80 ℃～90 ℃，最后，在沸水中浸洗、用流水冲洗并在 100～120 ℃中烘干。

在清洁处理时要注意下列几点：①有机溶液必须远离明火。②用酸洗、碱洗溶液时要戴防护手套，穿工作服，必要时还需戴口罩和防护眼镜。③稀释浓度高的硫酸、盐酸及磷酸等时，必须将酸缓缓注入搅动的水中，温度不要过高，否则可能因过热而爆炸。

第 7 章　X 光 技 术

7.1　X 射线衍射的晶体学基础知识

19 世纪的最后十年里，人们发现了两种现象，一种是 1895 年伦琴（W.C.Roentgen）在研究阴极射线管时发现的 X 射线，另一种是 1896 年由贝克勒尔（A.H.Becquerel）发现的天然放射性。两种现象都是偶然发现的。虽然他们纯属偶然地做出了物理学中非常罕见的根本性的发现，但从某种意义上说，对每一个意外的结果，都可以认为是偶然的。不过一位细心的实验者，只要在有关方面有足够的想象力，是能够从中辨识出不寻常之处的。因而，X 射线的发现固然是历史的必然，也可以说，伦琴的这一成就所包含的概念上的水准远高于最奇异的幻想。X 射线这一伟大的发现很快就在医学上获得了非凡的应用——X 射线透视技术。1912 年劳埃（M.Von Laue）以晶体为光栅，发现了晶体的 X 射线衍射现象，确定了 X 射线的电磁波性质。此后，X 射线的研究在科学技术上给晶体学及其相关学科研究带来了突破性的飞跃发展。

7.1.1　晶体和非晶体

7.1.1.1　晶体的性质及晶体的周期结构

任何物质都是由大量原子（或离子）构成的，不同原子构成的晶体及其性质有很大差别，例如 Al 是良好的导电体，而 Al_2O_3 是优良的绝缘体。即使是由同种原子构成的晶体，若结构不同，其性质也会有很大的差异，例如金刚石和石墨都是由碳原子构成的，但其性质相去甚远。

1．晶体在三维空间排列的周期性

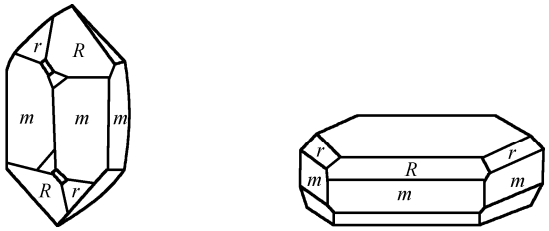
不同物质的晶体内，因为原子、离子或分子的排列方式各不相同，所以晶体会呈现出各种不同的性质，但千差万别的晶体都有一个共同的基本特点，就是它们内部具有三维空间排列上的周期性。即一定数量和一定种类的原子、离子、分子或分子团在空间排列上每隔一定距离重复出现，呈现三维空间的周期性。这是晶体与其他非晶形态物质最主要的区别，也是晶体具有各种不同特性的根本原因。

晶体有如下宏观特征：

① 原子排列规则——周期性（长程有序）：有规则的外形，有一定熔点，各向异性，晶面角守恒，有解理性，自由能最小。

② 各向异性：晶体物质在不同方向的排列方式是不同的，因而在不同的方向上，其性质不相同，例如石墨在平行于 z 轴和垂直 z 轴的物理性质和力学性能存在很大的差别。

③ 晶面角守恒：由于生长条件不同，同一种晶体的外形会有很大的差异，在不同条件下生长的同一种晶体的晶面数目有很大的差异。尽管同一种晶体其外形可能不同，但相应的两晶面之间的夹角总是不变的，这一规律称为晶面角守恒定律。例如，石英晶体的 *m-m* 两面夹角为 60°0′，*m-R* 两面的夹角为 38°13′，*m-r* 的夹角也为 38°13′，如图 7.1 所示。



(a) 理想石英晶体　　(b) 一种人造石英

图 7.1　不同条件下生长的石英晶体

④ 自限性：晶体具有自发地形成封闭几何多面体的特性，这一特性是晶体内部自发原子的规则排列在晶体宏观形态上的反映。

⑤ 自由能最小：在热平衡条件下，稳定存在的是自由能最小的物相。对于化学组分相同的物质，在不同的外界热力学条件（温度、压力）下，可能出现具有不同结构的物相。然而，其稳定存在的物相都相应于该热力学条件下自由能最小的物相。

非晶体不具有长程周期性，如玻璃、橡胶、松香等材料。准晶体具有长程的取向序而没有长程的平移对称性（周期性）。

2．晶体的周期结构

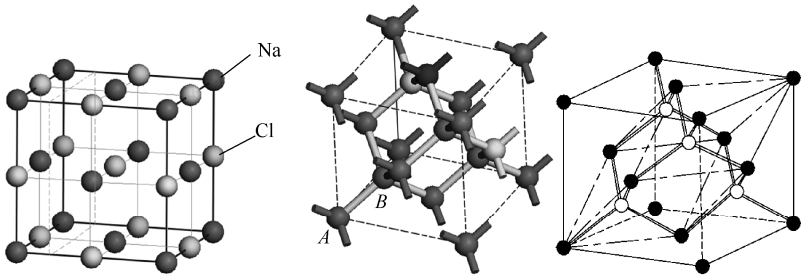
晶体的周期结构是指原子排列的方式。

晶体结构的显著特点就是粒子排列的周期性，这种周期性的阵列称为点阵或格子，即“点”在空间的周期性排列，每个“点”均是实际晶体中粒子的抽象，称为格点。在具体的晶体中，每个粒子都是在空间重复排列的最小单元，称为基元。基元中往往包含一个或几个原子、离子或分子。因此，点阵中的点即实际晶体中“基元”的抽象，如同将一个物体抽象成一质点，而实际晶体结构与点阵和基元的关系可概括地表示为

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{基元} \tag{7.1}$$

所谓点的周期性阵列，就是说如将晶体结构看作是在三维空间无限延伸的，那么任何一个点周围的情形都是完全相同的，这正是周期性的精髓所在。通常将这种点的周期性阵列称为布拉维（Bravais）点阵或格子，而点即为格点。于是，实际的晶体即可看成全同的基元安置在布拉维格点上。图 7.2 所示分别为 NaCl、金刚石和闪锌矿的晶体结构。

如果每个基元中只有一个原子或离子，这样的晶体结构称为简单格子（也就是布拉维格子）；而如果基元中包含一个以上的原子和离子，则称为复式格子。许多金属的晶体是简单格子结构，而 NaCl、金刚石是典型的复式格子结构。



(a) NaCl晶体结构　(b) 金刚石晶体结构　(c) 闪锌矿晶体结构

图 7.2　实际晶格结构图例

7.1.1.2　原胞的基矢

由于布拉维点阵的周期性，每一个格点在空间所“拥有”的体积都一样，设这一体积为Ω。如果以某一格点为原点 O，如图 7.3 所示，则总可以沿三个不共面的方向找到与 O 相连的格点，设图中 A、B、C 三点，并令沿此三个方向而长度分别为 OA、OB、OC 的三个矢量为$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，这三个矢量所围成的平行六面体中不再包含其他格点，则此平行六面体的体积为

$$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) \tag{7.2}$$

这一平行六面体涉及八个格点，但每个格点同时涉及八个彼此相邻的平行六面体。

无疑，将此平行六面体沿$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$三个方向做周期重复必能填满全部空间而无任何缺漏。这一平行六面体称为布拉维格子的原胞，而$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$则称为原胞基矢。显然，原胞的必要条件是在其范围内只包含一个格点。

原胞及其基矢的选取具有任意性，如图 7.4 所示。

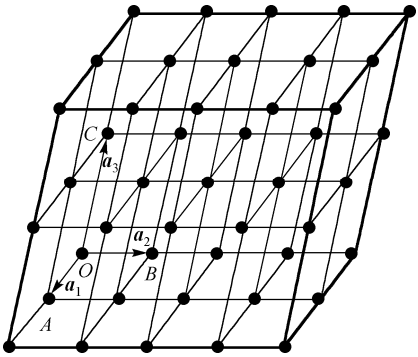


图 7.3　原胞与基矢

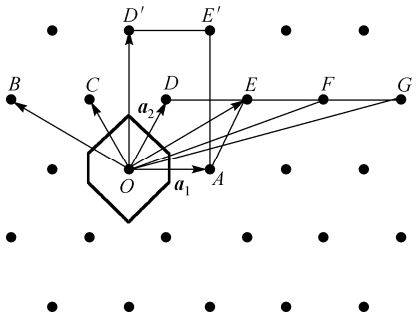


图 7.4　原胞及其基矢选取的任意性（二维）

7.1.1.3　晶胞

晶体材料除有周期性外，还有对称性。原胞能很好地描述晶体的周期性，但有时却不能兼顾结构的对称性。如图 7.4 所示，选取 $OAED$ 作为原胞，基矢$\boldsymbol{a}_1 = \overrightarrow{OA}$、$\boldsymbol{a}_2 = \overrightarrow{OD}$。但图不能反映矩形对称。若选 $OAE'D'$ 为周期性的重复单元，就能反映矩形对称性。这样选取的重复单元称为晶胞。沿晶胞边方向且长度与边长相等的矢量称为晶胞基矢，分别用 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 表示，基矢长度称为晶格常数。晶胞可以包含一个以上的结点。

原胞是考虑点阵周期性的最小重复单元，而晶胞是计及周期性和对称性的尽可能小的重复单元。根据不同的对称性，有的布拉维格子的原胞与晶胞相同；有的形状有明显的差别，但后者的体积必为前者的整数倍，这一整数正是晶胞中所包含的格点数。

7.1.2 十四种布拉维格子和七大晶系

布拉维格子描述晶体结构的周期性，至于点阵的形式却并不是任意的。实际上可能存在的格子类型都受到晶体结构对称性的限制。换言之，原胞的形状或原胞基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 彼此的相对取向及长度都要受到对称性的制约。于是，所有晶胞都可以概括在十四种类型的布拉维格子的晶胞形状中。以图 7.4 所示的原胞为例，这一结构具有对 OD' 的反映对称，因此，若 E 处有一格点，那么 B 处必定有一格点，这就限制了格子的形状。

现将十四种三维布拉格点阵一起列在图 7.5 中，图中画出的是每一种格子的晶胞。

七大晶系：考虑到晶格的对称性，结晶学上选取的重复单元——晶胞不一定是最小重复单元，晶胞的基矢方向便是晶体晶轴方向，晶轴上的周期就是基矢的模，称为晶格常数。按晶胞基矢的特征，晶体可分为七大晶系，如表 7.1 所示。

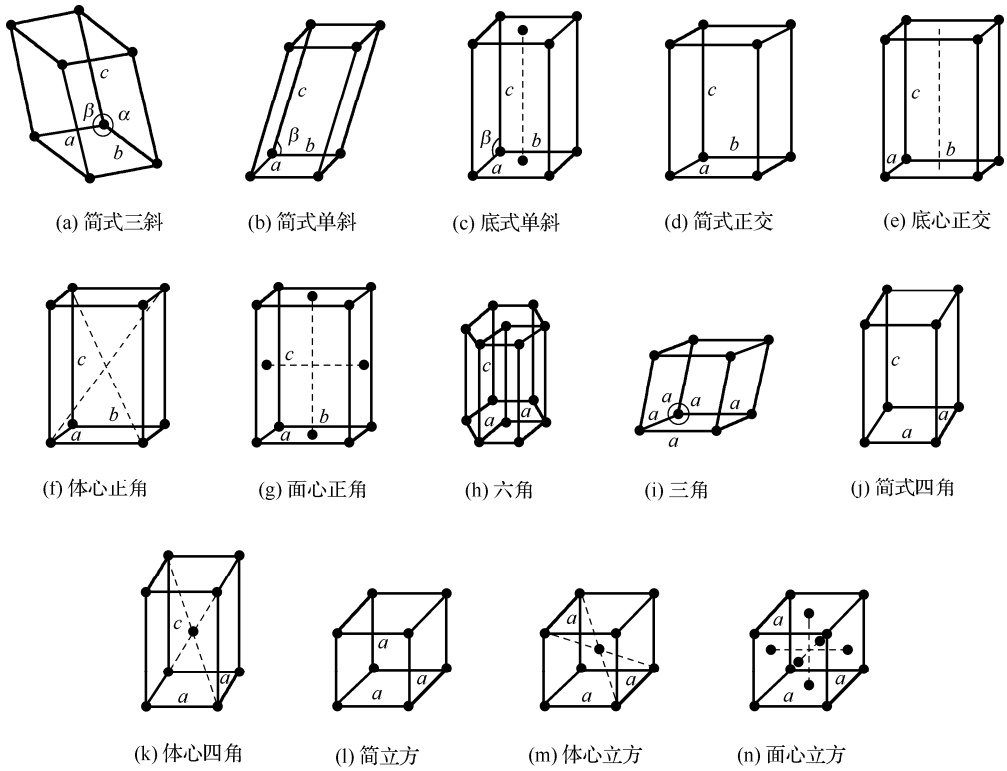


图 7.5 十四种布拉维格子

表 7.1 七大晶系

晶　　系	单胞基矢的特性	布拉维格子	所属点群
三斜晶系	$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$ 夹角不等	简单三斜	C_1, C_i

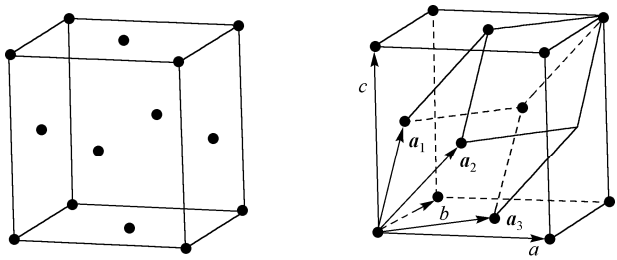
续表

晶　　系	单胞基矢的特性	布拉维格子	所属点群
单斜晶系	$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$ $\alpha_2 \perp \alpha_1, \alpha_3$	简单单斜 底心单斜	C_2, C_s, C_{2h}
正交晶系	$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$ $\alpha_2, \alpha_1, \alpha_3$ 互相垂直	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	D_2, C_{2v}, D_{2h}
三角晶系	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	三角	C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}
四方晶系	$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v} D_{4h}, S_4, D_{2d}
六角晶系	$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ $\alpha_3 \perp \alpha_1, \alpha_2$ α_1, α_2 夹角 120°	六角	C_6, C_{6h}, D_6, C_{3v} D_{6h}, C_{3h}, D_{2h}
立方晶系	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	T, T_h, T_d, O,　O_h

7.1.2.1　典型的晶体结构

图 7.6(a)所示为面心立方晶胞，格点位于晶胞的顶角和面心上。由图可知晶胞的三个基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 各自沿立方边，其长度均为立方边长 a；每个顶角的格点均为相邻的八个晶胞所共有；位于立方面心的格点为相邻的两个晶胞所共有。每个晶胞共有八个顶角和六个面心，因此晶胞内包含 8×1/8+6×1/2 = 4 个格点，可见晶胞体积应为原胞体积的四倍。面心立方的原胞如图 7.6(b)所示，为一菱方体，原胞的三条基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 分别为由一个顶点到三个相邻面心的连接矢量，三条基矢长度相等，均为 $(\sqrt{2}/2)a$ 。若选取沿立方边的单位矢量 $\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$，可将 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 表示为

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}_1 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_2 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}) \\ \boldsymbol{a}_3 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}) \end{aligned}\right\} \tag{7.3}$$



(a) 面心立方晶胞　　(b) 面心立方晶格的原胞

图 7.6　面心立方复式格子

计算式（7.2）可得原胞体积 $\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = a^3/4$，因此，原胞体积为晶胞体积的 1/4。注意，在图 7.6(a)中，如格点处为一原子则位于晶胞顶角和面心的原子是完全等价的，只要沿任何一个面对角线位移 $\sqrt{2}a/2$ 的距离，顶角与面心就互换，因此面心立方中所有的原子都是等价的，即面心立方是一布拉维格子或简单格子。

7.1.2.2 晶向、晶面及其标志

（1）晶向

晶体的一个基本特点是具有方向性，沿晶格的不同方向晶体的性质不同（各向异性）。布拉维格子可以看成分列在一系列相互平行的直线系上，这些直线系称为晶列，如图 7.7 所示的晶体的原子可看成排列在一族与 OA 平行的直线上。O、A 为两个原子所在位置。图中由格点 O' 引出的连结其他任意格点的（虚线）亦称为晶列。由此可见，过一格点可形成方向不同的无数晶列，每一个晶列定义了一个方向，称为晶向。从晶列上一个格点沿晶向到任一的格点的位移矢量为

$$l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$$

则晶向就用式中基矢（图 7.7 所示的基矢为 $\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3$）的系数 l_1、l_2、l_3 来标志，写成 $[l_1\ l_2\ l_3]$。标志晶向的这组数称为晶向指数。

图 7.8 中标记出了立方晶体中几个最为常见的重要的晶向指数。立方边 OA 的晶向为[100]，OB 的晶向为[110]，OC 的晶向为[111]。显然，立方边、面对线、体对角线都不止一个，其他晶向指数的确定方法和以上一样。涉及负值的指数，习惯上将负号置于指数顶上标明，如 DA 的晶向为 $[1\bar{1}0]$。

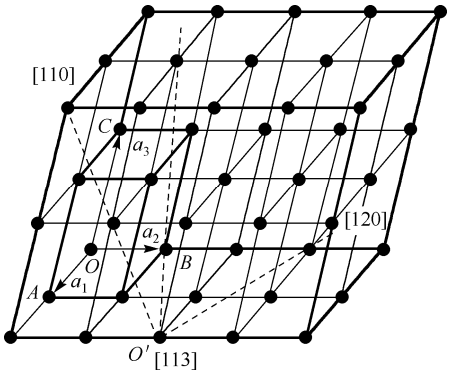


图 7.7 晶列指数（晶向指数）

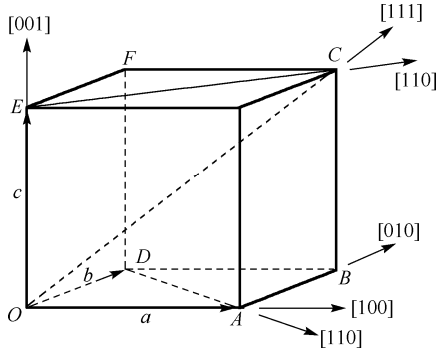


图 7.8 立方晶体中的晶向指数

立方边的晶向共有六个：[100]、[010]、[001]、$[\bar{1}00]$、$[0\bar{1}0]$、$[00\bar{1}]$。由于对称性，这六个晶向没有区别，晶体在这些方向上的性质是完全相同的，可将这些晶向统一表示成〈100〉。其他相同等效的晶向也一样可统写，如八条立方体对角线写成〈111〉，十二条面对角线写成〈110〉。

（2）晶面

布拉维格子的格点还可以看成分列在平行等距的平面系上，这样的平面称为晶面。同一个格子可以有无穷多方向不同的晶面系。现以简单立方为例画出三个不同方向的晶面，如图 7.9 所示。

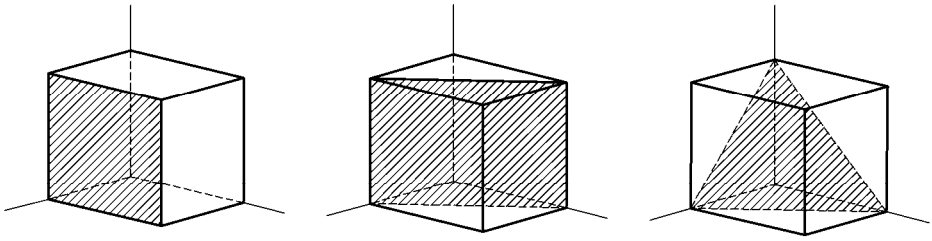


图 7.9　立方晶体中的晶面族的密勒指数

（3）晶面的方位

晶面的方位用密勒指数标记。设某一原子面在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 方向的截距为 ra_1、sa_2、ta_3，将系数 r、s、t 的倒数 $1/r$、$1/s$ 与 $1/t$ 简约成互质的整数 h_1、h_2、h_3，使 $h_1:h_2:h_3=\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}$，并用圆括号写成（$h_1h_2h_3$），这就是该晶面的密勒指数。密勒指数用来描述一组彼此平行晶面的晶面族的方位。统称一类晶面时，用花括号代替圆括号，如图 7.9 中的立方边（100）、面对角线（110）、体对角线（111）就分别写成{100}、{110}、{111}。这几个常用的等效面，可用正立方体、正八面体、正十二面体表示出来。

符号相反的晶面指数所标志的晶面是相互平行的，所以对标志晶格里面的晶面来讲没有区别。符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表面时才有意义。例如，{111}晶面相对的另一面的密勒指数是（$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$）。

h_1、h_2、h_3 的意义：表明等距的晶面分别把基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 分割成多少个等份，它们也是以$|a_1|$、$|a_2|$、$|a_3|$为各轴的长度单位所求得的晶面截距的倒数值。如果晶面系和某一个轴平行，截距将为∞，相应的指数为零。

7.1.3　倒格子

7.1.3.1　倒格子的概念

晶体点阵是晶体内部结构基元在三维空间的周期排列这一客观事实的数学抽象概念，它不仅是数学的表达，而且具有特定的物理意义。假如晶体点阵的基矢为 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，那么存在另一空间，其波矢 $\boldsymbol{k}$ 可看作是量纲为 L^{-1} 的空间的矢量，与波数矢量有相同的量纲，这样的空间称为倒空间或倒格子空间。

所谓倒格子，类似于晶体点阵或晶格（正格子），也是由一系列在倒空间中周期性排列的点——倒格点所构成的。假如倒格点的位置可由倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ 表示，则倒格点的位矢（称为倒格矢）可表示为

$$\boldsymbol{k}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3 \tag{7.4}$$

其中，$\boldsymbol{k}_h$ 为波矢，h_1、h_2、h_3 均为整数，当 $h_1=h_2=h_3=0$ 时，即为倒空间的原点。

每一个布拉维格子都有一个与之相应的倒格子，如正格子原胞基矢为 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，则定义相应的倒格子基矢为

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{b}_1&=2\pi(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)/\Omega\\\boldsymbol{b}_2&=2\pi(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)/\Omega\\\boldsymbol{b}_3&=2\pi(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)/\Omega\end{aligned}\right\}\tag{7.5}$$

其中 $\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$ 为正格子原胞体积。

显然由式（7.5）很容易验证正格基矢与倒格基矢之间具有如下关系：

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\boldsymbol{\delta}_{ij}\begin{cases}=2\pi, & i=j\\=0, & i\neq j\end{cases}\quad(i,j=1,2,3)$$

因此，也有人把该式作为倒格子基矢的定义。

由于倒格子由式（7.4）规定，倒格点在倒格空间里呈周期排列，每个倒格点周围的情况都是相同的。因此，每个倒格子都必须是倒空间里的布拉维格子。由式（7.5）与式（7.3）可得面心立方正格子的倒格子基矢

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{b}_1&=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\\\boldsymbol{b}_2&=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\\\boldsymbol{b}_3&=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})\end{aligned}\right\}\tag{7.6}$$

而将式（7.5）与下式结合：

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}_1&=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\\\boldsymbol{a}_2&=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\\\boldsymbol{a}_3&=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})\end{aligned}\right\}\tag{7.7}$$

可得体心立方倒格子基矢为

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{b}_1&=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\\\boldsymbol{b}_2&=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i})\\\boldsymbol{b}_3&=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})\end{aligned}\right\}\tag{7.8}$$

从式（7.3）、式（7.6）～式（7.8）可以看出面心立方的倒格子是体心立方，体心立方的倒格子是面心立方。将正格基矢在空间平移可构成正格子，相应地把倒格基矢平移形成的格子称为倒格子，由 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 构成的平行六面体称为正格原胞，相应地称 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ 构成的平行六面体为倒格原胞。同样地，在倒格空间也有相应的晶列和晶面的定义。

7.1.3.2 晶体正空间和倒格空间晶胞基本参数的关系

为了加深对倒格子的认识，下边介绍倒格子的一些重要性质。

（1）性质 1：由式（7.5）不难看出，正格子与倒格子之间存在如下关系：

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}$$

（2）性质 2：正格原胞体积与倒格原胞体积之积等于 $(2\pi)^3$。

证明：设倒格原胞体积为 Ω^*，则

$$\Omega^* = \boldsymbol{b}_1 \cdot [\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}[\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3] \cdot \{[\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1] \times [\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2]\}$$

利用

$$\boldsymbol{A} \times (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{C})\boldsymbol{B} - (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B})\boldsymbol{C}$$

得到

$$[\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1] \times [\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2] = \Omega \boldsymbol{a}_1$$

所以

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}[\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3] \cdot \Omega \boldsymbol{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \tag{7.9}$$

（3）性质 3：正格子与倒格子互为对方的倒格子。

证明：按照倒格子的定义，倒格子的倒格基矢（同时注意性质 2）为

$$\boldsymbol{b}_1^* = \frac{2\pi[\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3]}{\Omega^*} = \frac{(2\pi)}{\Omega^*} \cdot \frac{(2\pi)^2}{\Omega^2} \cdot \Omega \boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{a}_1 \tag{7.10}$$

同理可以证明

$$\boldsymbol{b}_2^* = \boldsymbol{a}_2, \quad \boldsymbol{b}_3^* = \boldsymbol{a}_3 \tag{7.11}$$

这说明倒格子的倒格子是正格子。

（4）性质 4：倒格矢 $\boldsymbol{k}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$ 与正格子晶面族（$h_1h_2h_3$）正交。

证明：如图 7.10 所示，ABC 是离原点最近的晶面，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{k}_h \cdot \overrightarrow{AC} &= (h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_3}{h_3} - \frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1}\right) = 2\pi - 2\pi = 0 \\ \boldsymbol{k}_h \cdot \overrightarrow{AB} &= (h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_2}{h_2} - \frac{\boldsymbol{a}_1}{h_1}\right) = 2\pi - 2\pi = 0 \end{aligned} \tag{7.12}$$

所以 $\boldsymbol{k}_h$ 与晶面指数为（$h_1h_2h_3$）的晶面 ABC 正交，也即与晶面族（$h_1h_2h_3$）正交。

（5）性质 5：倒格矢 $\boldsymbol{k}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$ 的模与晶面族（$h_1h_2h_3$）的面间距成反比。

证明：设 $d_{h_1h_2h_3}$ 是晶面族（$h_1h_2h_3$）的面间距，由图 7.10 知

$$d_{h_1h_2h_3} = (\boldsymbol{a}_1 / h_1) \cdot \frac{\boldsymbol{k}_h}{|\boldsymbol{k}_h|} = \frac{\boldsymbol{a}_1 \cdot (h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3)}{h_1|\boldsymbol{k}_h|} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}_h|}$$

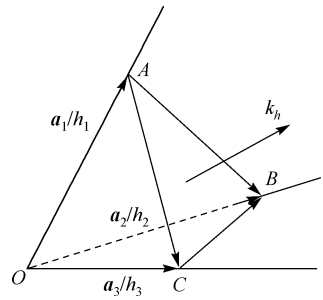


图 7.10　离原点最近的晶面

类似地，倒格面（$l_1l_2l_3$）的面间距为

$$d^*_{l_1l_2l_3} = \frac{2\pi}{|l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3|} = \frac{2\pi}{|R_l|}$$

在晶胞坐标系中

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}_{hkl}|}$$

其中，

$$\boldsymbol{k}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$$

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{2\pi(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})}{\Omega} \qquad \boldsymbol{b}^* = \frac{2\pi(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})}{\Omega} \qquad \boldsymbol{c}^* = \frac{2\pi(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})}{\Omega}$$

$$\Omega = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})$$

（6）晶面间距与点阵参数的关系。

立方晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ 或 $d = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

正方晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{h^2+k^2}{a^2} + \dfrac{l^2}{c^2}$ 或 $d = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2/(c/a)^2}}$

六方晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{4}{3}\left(\dfrac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \dfrac{l^2}{c^2}$ 或 $d = \dfrac{a}{\sqrt{\dfrac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2/(c/a)^2}}$

正交晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{h^2}{a^2} + \dfrac{k^2}{b^2} + \dfrac{l^2}{c^2}$

菱方晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$

单斜晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{1}{\sin^2\beta}\left(\dfrac{h^2}{a^2} + \dfrac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \dfrac{l^2}{c} - \dfrac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$

三斜晶系：$\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{1}{V^2}(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}lh)$

$$V = abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\ \cos\beta\ \cos\gamma}$$

$$S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha, \quad S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta, \quad S_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$$

$$S_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)$$

$$S_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$$

$$S_{13} = ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$$

7.2 X 射线基础

7.2.1 概述

1895 年，伦琴（W. C. Roentgen）研究阴极射线管时，发现管对阴极能放出一种有穿透力的肉眼看不见的射线。由于它的本质在当时是一个“未知数”，故称之为 X 射线。由于 X 射线的重大意义和价值，所以人们又以它的发现者的名字为其命名，称之为伦琴射线。X 射线

和可见光一样属于电磁辐射，但其波长比可见光短得多，介于紫外线与 γ 射线之间，约为 10^{-3}～10 nm，如图 7.11 所示。X 射线的频率大约是可见光的 10^3 倍，所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多，表现出明显的粒子性。因为 X 射线具有波长短、光子能量大的特性，所以 X 射线光学（几何光学和物理光学）虽然具有和普通光学一样的理论基础，但两者的性质却有很大的区别，X 射线与物质相互作用时产生的效应与可见光迥然不同。

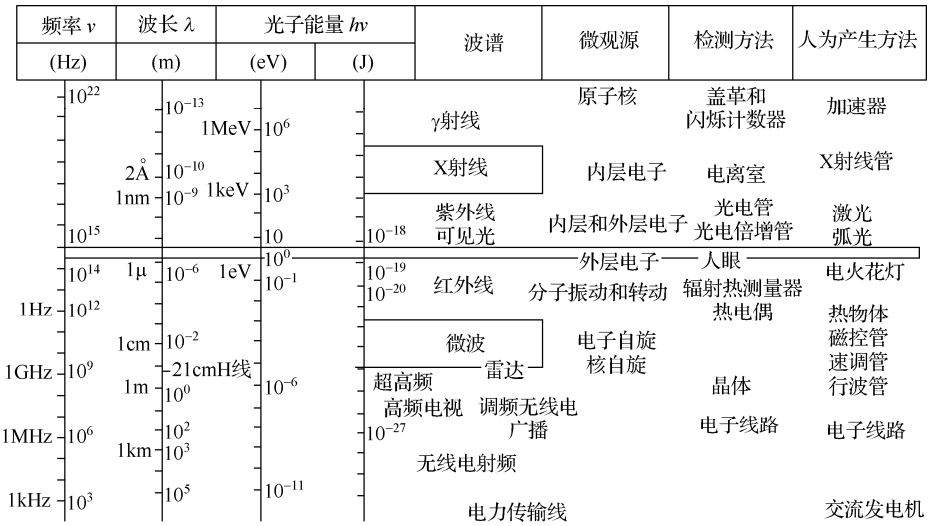


图 7.11　电磁波谱

X 射线和其他电磁波一样，能产生反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振和吸收等现象。但是，在通常实验条件下，很难观察到 X 射线的反射。对于所有的介质，X 射线的折射率 n 都很接近于 1（但小于 1），所以几乎不能被偏折到任一有实际用途的程度，不可能像可见光那样用透镜成像。因为 $n \approx 1$，所以只有在极精密的工作中才需考虑折射对 X 射线作用介质的影响。X 射线能产生全反射，但是其折射角极小，一般不会超过 20′～30′。

在物质的微观结构中，原子和分子的距离（0.1～1 nm）正好落在 X 射线的波长范围内，所以物质（特别是晶体）对 X 射线的散射和衍射能够传递极为丰富的微观结构信息。可以说，大多数关于 X 射线光学性质的研究及其应用都集中在散射和衍射现象上，尤其是衍射方面。X 射线衍射方法是当今研究物质微观结构的主要方法。

X 射线穿透物质时都会被部分吸收，其强度将衰减变弱，吸收的程度与物质的组成、密度和厚度有关。在此过程中 X 射线与物质的相互作用是很复杂的，会引起多种效应，产生多种物理、化学变化。例如，它可以使气体电离；使一些物质产生二次 X 射线或发出可见的荧光；能破坏物质的化学键，引起化学分解，也能促使新键的形成，促进物质的合成；作用于生物细胞组织，还会导致生理效应，使新陈代谢发生变化甚至造成辐射损伤。然而，就 X 射线与物质之间的物理作用而言，可以分为两类：入射线被电子散射的过程以及入射线能量被原子吸收的过程。

X 射线散射的过程又可分为两种：一种是只引起 X 射线方向的改变，不引起能量变化的散射，称为相干散射，这是 X 射线衍射的物理基础；另一种是既引起 X 射线光子方向的改变，也引起其能量的改变的散射，称为不相干散射或康普顿散射（或康普顿效应），此过程同时产生反冲电子（光电子）。

物质吸收 X 射线的过程主要是光电效应和热效应。物质中原子被入射 X 射线激发，受激原子产生二次辐射和光电子，入射线的能量因此被转化，从而导致衰减。二次辐射又称为荧光 X 射线，是受激原子的特征射线，与入射线波长无关。荧光辐射是 X 射线光谱分析的依据。如果入射光子的能量被吸收，却没有激发出光电子，那么其能量只是转变为物质中分子的热振动能，以热的形式成为物质的内能。

综上所述，X 射线的主要物理性质及其穿过物质时的物理作用如图 7.12 所示。

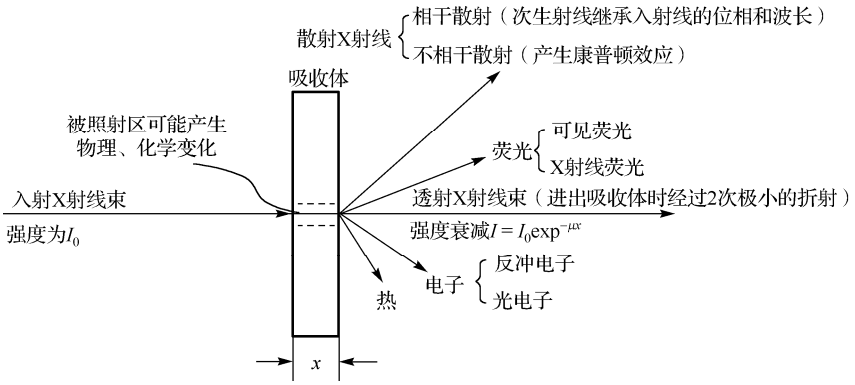


图 7.12　X 射线的物理性质和穿过物质时的作用

7.2.2　X 射线的产生

7.2.2.1　X 射线管的工作原理

现在人们已经发现了许多种 X 射线产生机制，其中最为实用的能获得有足够强度的 X 射线的方法仍是当年伦琴所采用的方法——用阴极射线（高速电子束）轰击对阴极（靶）的表面。专门用来产生 X 射线的 X 射线管形式多样，但其工作原理基本一致，如图 7.13 所示。

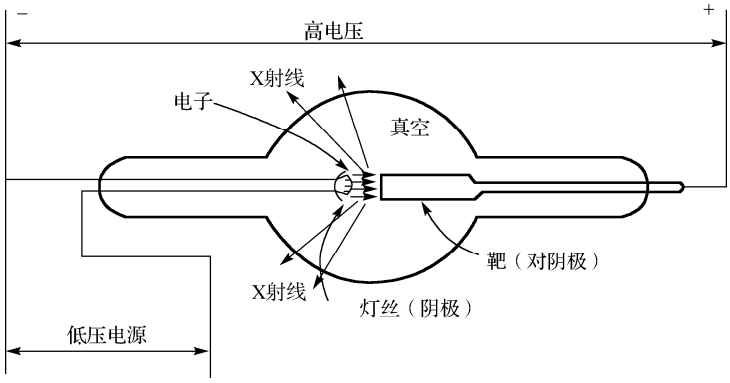


图 7.13　X 射线管的工作原理

X 射线管实际上是一只真空二极管，它有两个电极，阴极是用于发射电子的灯丝（钨丝），阳极是用于接受电子轰击的靶（又称对阴极）。X 射线管供电部分至少包含有一个使灯丝加热的低压电源和一个给两极施加高电压的高压发生器。由于总是受到高能量电子的轰击，阳极还需要强制冷却。

当灯丝被通电加热至高温（2000℃）时，产生大量的热电子，在极间的高压作用下被加速，高速轰击到靶面上。高速电子到达靶面，运动突然受阻，其动能部分转变为辐射能，以 X 射线的形式放出，这种形式产生的辐射称为韧致辐射。轰击到靶面上的电子束的总能量只有极小一部分转变为 X 射线能。靶面发射的 X 射线能量与电子束总能量的比率 ε 可用下面的近似公式表示：

$$\varepsilon = \frac{\text{X射线能量}}{\text{电子束总能量}} = 1.1\times10^{-9} ZV \tag{7.13}$$

式中，Z 为靶材组成元素的原子序数，V 为 X 射线管的极间电压（又称管电压），以伏特为单位。例如，对于一只铜靶的 X 射线管，在 30 kV 条件下工作时，$\varepsilon = 0.2\%$，而一只钨靶的 X 射线管在 100 kV 条件下工作时，ε 也不过 0.8%。可见 X 射线管产生 X 射线的能量效率是十分低的，但是，目前 X 射线管仍是最实用的产生 X 射线的器件。

因为轰击靶面电子束的绝大部分能量都转化为热能，所以，在工作时 X 射线管的靶必须采取水冷（或其他手段）进行强制冷却，以免对阴极被加热至熔化，受到损坏。也是由于这个缘故，X 射线管的最大功率受到阳极材料的熔点、导热系数和靶面冷却手段等因素的限制。同一种冷却结构的 X 射线管的额定功率，因靶材的不同而大不相同。例如，铜靶（铜有极佳的导热性）和钼靶（钼的熔点很高）的功率常为相同结构的铁、钴、铬靶的两倍。

在晶体衍射实验中，常用的 X 射线管按其结构设计的特点可分为三种类型。

（1）可拆式管：这种 X 射线管在真空下工作，配有真空系统，使用时需抽真空，使管内真空度达到 10^{-5} mPa 或更佳。不同元素的靶可以随时更换，灯丝损坏后也可以更换，这种管的寿命可以说是无限的。

（2）密封式管：这是最常使用的 X 射线管，它的靶和灯丝密封在高真空的壳体内。壳体上有对 X 射线“透明”的 X 射线出射“窗孔”。靶和灯丝不能更换，如果需要使用另一种靶，就需要换用另一只相应靶材的管子。这种管子使用方便，但若灯丝烧断后它的寿命也就完全终结了。密封式 X 射线管的寿命一般为 1000～2000 h，它的报废往往并不是因为灯丝损坏，而是因为靶面被熔毁或因受到钨蒸气及管内受热部分金属的污染，致使发射的 X 射线谱线“不纯”。

（3）转靶式管：这种管采用一种特殊的运动结构，大大增强靶面的冷却功能，即所谓旋转阳极 X 射线管，是目前最实用的高强度 X 射线发生装置。管子的阳极设计成圆柱体形，柱面作为靶面，阳极需要用水冷却。工作时阳极圆柱高速旋转，这样靶面受电子束轰击的部位不再是一个点或一条线段而是被延展成阳极柱体上的一段柱面，使受热面积展开，从而有效地加强了热量的散发。所以，这种管的功率能远远超过前两种管子。对于铜或钼靶管，密封式管的额定功率，目前只能达到 2 kW 左右，而转靶式管最高可达 90 kW。

7.2.2.2　X 射线管工作条件的确定

大多数晶体衍射实验都需要使用单一波长的 X 射线。特征谱线的存在，尤其是强度很大而且分得很开的 K_α 线的存在，给晶体衍射实验带来极大的方便。因为只要适当选择工作条件，一只 X 射线管就可视为近似单色的辐射源。

如何确定 X 射线管的最佳工作条件呢？这需要分析特征光谱强度与连续光谱强度之比与 X 射线管的工作电压的关系。实验证明，特征光谱的强度 I_c 是管电流 i 及管电压 V 的函数

$$I_c = C \cdot i \cdot (V - V_k)^n \tag{7.14}$$

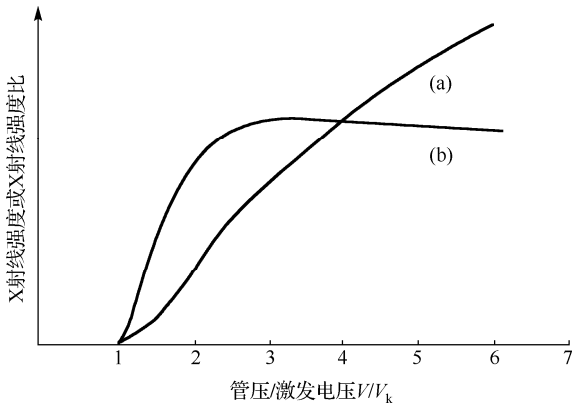
式中，指数 n 约为 1.5，V_k 为特征谱线的激发电压，C 为比例常数。设 P 为 X 射线管可以采用的最大功率，则管电流 i 最大等于 P/V，故特征光谱的最大强度 I_c 将为

$$\begin{aligned} I_c &= C \cdot P \cdot (V - V_k)^{1.5} / V \\ &= C \cdot P \cdot V_k^{0.5} (V / V_k - 1)^{1.5} / (V / V_k) \end{aligned} \tag{7.15}$$

I_c 作为 V / V_k 的函数可用如图 7.14 所示的曲线(a)表示：电压 V 越高，特征线的强度越大，但是它的增加变慢。连续光谱的总强度 I_p 是与 P、Z、V 成正比的，由式（7.14）可以推得特征光谱与连续光谱的强度比为

$$I_c / I_p = (1 / V_k^{0.5}) \times (V / V_k - 1)^{1.5} / (V / V_k)^2 Z \tag{7.16}$$

图 7.14 中的曲线(b)给出了对于某一对阴极的 I_c / I_p 作为 V / V_k 函数的曲线图：它初始随 V / V_k 增大而迅速增加，直到 V / V_k 增至 3 以后，在一个较大的范围内维持不变，而后缓慢地减小。对于给定的 V / V_k，对阴极元素的原子序数越大，连续光谱所占的比例也越高，因为 I_p 正比于 Z。



曲线(a)：某一特征 K_α 线的最大发射强度。曲线(b)：K_α 线与连续谱线强度比。

图 7.14　X 射线管发射强度与管工作电压的关系

从上面的分析可知：在实验中，当需要用一个管子的特征谱线（例如用其 K_α 线）作为单色辐射源时，最有利的管压应该为该特征谱线激发电压的 3 倍以上。但也不宜太高，若太高，连续光谱所占的比例也增加（虽然比较慢）。对于原子序数较小的对阴极，其 K_α 线的能量与其波长附近同宽度连续光谱的能量相比较明显较高（例如在 30 kV 下工作的 Cu 靶 X 射线管，发射光束中 CuK_α 辐射的强度约为其附近连续光谱强度的 90 倍），但是在 X 射线管的光束总能量中，特征光谱只占很小的份额，因为 I_c / I_p 是远小于 1 的。所以，当需要使用“单色”射线时，除应选用适当的工作电压外，还必须选择适当的“单色化”手段。当同一带宽的连续光谱起作用时，必须注意到它的作用是否可以同 K_α 线单独作用相比拟。

当需要“白色”X 射线时，通常使用钨靶 X 射线管在 50 kV 以上工作。在此条件下，光谱中只含有弱的钨的 L 线；K_α 线仅在电压高于 69 kV 时才会出现，但是此时它们的强度还是很弱的，因为 V / V_k 才略大于 1。

7.2.3　X 射线光谱

由 X 射线管所得到的 X 射线，其波长组成是很复杂的。按其特征可以分成两部分：连续光谱和特征光谱。如图 7.15 所示，后者只与靶的组成元素有关。这两部分射线是由两种不同的机制产生的。

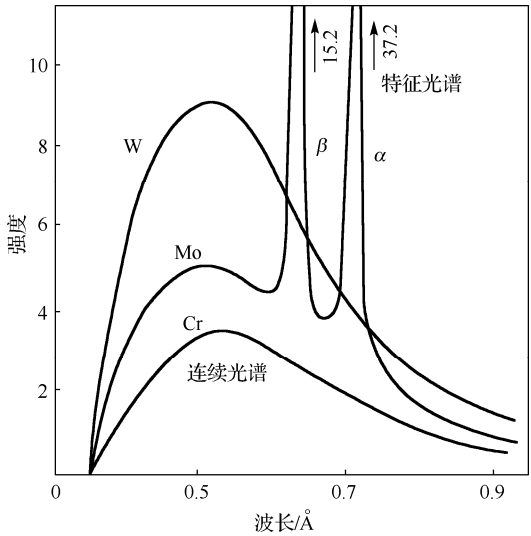


图 7.15　X 射线管产生的 X 射线的波长谱

7.2.3.1　连续光谱

连续光谱又称为“白色”X 射线，包含了从短波限 λ_m 开始的全部波长，其强度随波长变化连续地改变。从短波限开始随着波长的增加其强度迅速达到一个极大值，之后逐渐减弱，趋向于零，如图 7.15 所示。连续光谱的短波限 λ_m 只取决于 X 射线管的工作高压。

目前还没有一个简单的理论能够对连续光谱变化的现象给予全面、清楚的解释，但应用量子理论可以简单说明为什么连续光谱具有一个短波极限。量子理论认为，当能量为 eV 的电子和物质相碰撞产生光量子时，光量子的能量至多等于电子的能量，因此辐射必定有一个频率上限 ν_m，此上限值应由下面的关系式决定：

$$h\nu_m = hc / \lambda_m = eV \tag{7.17}$$

式中，h 为普朗克常数，c 为光速。当 V 以伏特为单位，波长 λ 以埃（Å）为单位时，短波极限 λ_m 可以表示为

$$\lambda_m = 12\,395 / V \tag{7.18}$$

如果一个电子射入物质后在发生有效碰撞（产生光量子）之前速度有所降低，则碰撞产生光量子的能量就会减小。由于多种因素使得发生有效碰撞的电子速度可以从零到初速连续取值，因而出现了连续光谱，其波长自 λ_m 开始向长波长方向伸展。但是，量子理论的这个解释并不能给出能量从电子传递到光子的机制。

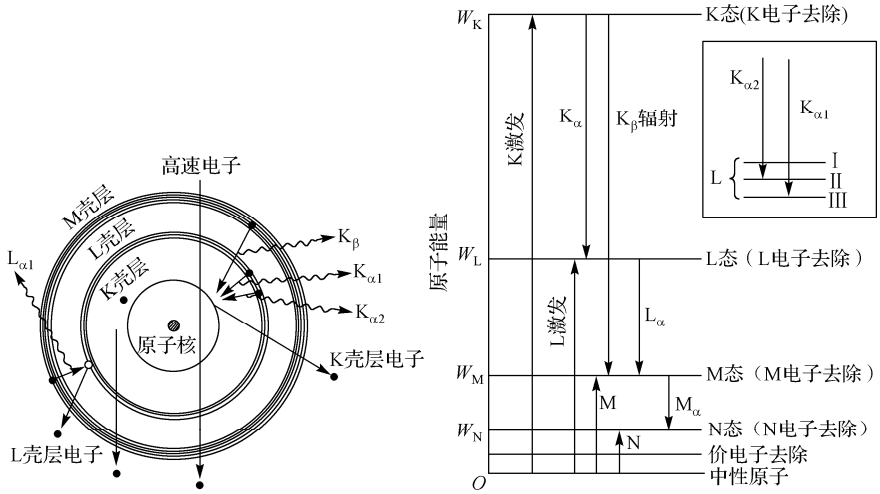
实验指出，X 射线管对阴极所接收的能量与高压 V 成正比，而输出辐射能占所得总能量的百分数又与原子序数 Z 以及高压 V 成正比，因此可推出光谱的总能量（图 7.15 中某一连续

谱线下的面积）是与 ZV^2 成正比的。可见，对于在一定条件（管电流 i 和管电压 V）下工作的 X 射线管，因为连续光谱的强度与对阴极元素的原子序数 Z 成正比，所以，当需要用“白色”辐射（即包含有所有波长的连续辐射）时，选择重元素金属作靶的管子将更为有效，例如，用钨靶所得的“白色”辐射总能量是铜靶的 2.6 倍。从图 7.15 中还应注意到，连续光谱是从短波极限处突然开始的，大部分能量都集中在接近短波极限的位置，外加高电压有利于产生连续光谱。随着使用电压的增加，λ_m 变短，“白色”辐射的能量相对更集中在短波极限一侧的一个范围内。在晶体衍射实验中，只有劳埃（Laue）法和能量色散型衍射仪需要使用连续光谱的 X 射线，而在其他的晶体衍射方法中，通常则要求使用“单色”X 射线，连续光谱对这些方法所得的结果是不利的。因为连续光谱是这些衍射方法产生衍射图背景的一项主要原因，此时需要适当选取 X 射线管的工作条件，同时需要采取必要的手段来避免连续光谱的不利影响。

7.2.3.2 特征光谱

在连续光谱上会有几条强度很高的线光谱，如图 7.15 所示，但是它只占 X 射线管辐射总能量的很小一部分。这些线光谱的波长与 X 射线管的工作条件无关，只取决于对阴极组成元素的种类，它是对阴极元素的特征谱线。

阴极射线的电子流轰击靶面，如果能量足够高，靶内一些原子的内层电子会被轰出，使原子处于能级较高的激发态。图 7.16(b)所示为原子的基态和 K、L、M、N 等激发态的能级图，K 层电子被击出称为 K 激发态，L 层电子被击出称为 L 激发态，依次类推。原子的激发态是不稳定的，寿命不超过 10^{-8}s，此时内层轨道上的空位将被离核更远的轨道上的电子所补充，从而使原子能级降低，这时，多余的能量便以光量子的形式辐射出来。图 7.16(a)描述了上述激发机理。处于 K 激发态的原子，当不同外层的电子（L，M，N…层）向 K 层跃迁时放出的能量各不相同，产生的一系列辐射统称为 K 系辐射。同样，L 层电子被击出后，原子处于 L 激发态，所产生的一系列辐射统称为 L 系辐射，依次类推。基于上述机制产生的 X 射线，其波长只与原子处于不同能级时发生电子跃迁的能级差有关，而原子的能级是由原子结构决定的，因此，这些有特征波长的辐射将能够反映出原子的结构特点，我们称之为特征光谱。



(a) 元素特征X射线的激发机理　　(b) 原子基态及其激发能级图

图 7.16　元素特征 X 射线的激发机理

元素的每条线光谱都是近单色的，衍射峰的半高宽小于 0.01Å。参与产生特征 X 射线的电子层是原子的内电子层，内层电子的能量可以认为仅取决于原子核而与外层电子无关（外层电子决定原子的化学性质和它们的紫外、可见光谱）。所以，元素的 X 射线特征光谱比较简单，且随原子序数做有规律的变化。特征光谱只取决于元素的种类而不论物质处于何种化学或物理状态。各系 X 射线特征辐射都包含几个很接近的频率。例如，K 系辐射包含 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 和 K_β 三个频率，$K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 波长非常接近，相距 0.004 Å，在实际使用时不易分开，统称为 K_α 线，K_β 线比 K_α 线频率要高，波长要短一些。K_α 线是电子由 L 层跃迁到 K 层时产生的辐射，而 K_β 线则是电子由 M 层跃迁到 K 层时产生的。实际上 L、M 等能级又可分化成几个亚能级，依照选择法则，在能级之间只有满足一定选择要求时跃迁才会发生。例如，跃迁到 K 层的电子如果来自 L 层，则只能从 L_{II} 和 L_{III} 亚层跃迁过来；如果来自 M 层，则只能从 M_{II} 及 M_{III} 亚层跃迁过来。所以，K_α 线就有 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 之分，K_β 线理论上也应该是双重的，但是 K_β 线的两条线中有一条非常弱，因此可以忽略。

各系 X 射线的相对强度与产生该射线时能级的跃迁几率有关。由于从 L 层跃迁到 K 层的几率最大，所以 K_α 强度大于 K_β 的强度，而在 K_α 线中，$K_{\alpha1}$ 的强度又大于 $K_{\alpha2}$ 的强度。$K_{\alpha2}$、$K_{\alpha1}$ 和 K_β 三线的强度比约为 50∶100∶22。考虑到 $K_{\alpha1}$ 的强度是 $K_{\alpha2}$ 强度的两倍，所以，K_α 的平均波长应取两者的加权平均值，即

$$\lambda K_\alpha = (2\lambda K_{\alpha1} + K_{\alpha2}) / 3 \tag{7.19}$$

7.3　X 射线与物质的相互作用

X 射线穿过物质之后，强度会衰减。前面已经指出，这是因为 X 射线与物质相互作用时经历了各种复杂的物理、化学变化过程而引起的各种效应吸收了入射线的部分能量，如图 7.17 所示。

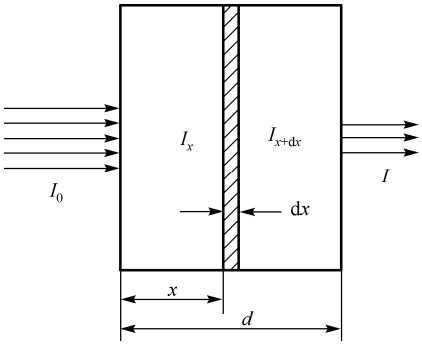


图 7.17　X 射线的衰减

1．线吸收系数

实验证明，X 射线穿透物质后的强度衰减与射线在物质中经过的距离成正比。假设入射线的强度为 I_0，进入一块密度均匀的吸收体，在 x 处时其强度为 I_x，当通过厚度 dx 时强度的衰减为 dI，定义 μ 为 X 射线通过单位厚度时被吸收的比率，则有

$$-\mathrm{d}I = \mu I_x \mathrm{d}x \tag{7.20}$$

考虑边界条件并进行积分，得到

$$I_x = I_0 \mathrm{e}^{-\mu x} \tag{7.21}$$

式中，μ 称为线衰减系数，x 为试样厚度。我们知道，通常衰减应该是物质对入射线的散射和吸收的结果，因此系数 μ 应该表示这两部分作用之和。但由于因散射而引起的衰减远小于因吸收而引起的衰减，故通常直接将 μ 称为线吸收系数，而忽略散射的部分。

2．质量吸收系数

式（7.20）常写成如下形式：

$$I_x = I_0 \mathrm{e}^{-(\mu/\rho)\rho x} \tag{7.22}$$

式中，ρ 为吸收体的密度；(μ/ρ) 称为质量吸收系数，它是物质固有的特性，对于一定波长的入射 X 射线，每种物质都具有一定的值。质量吸收系数常用 μ^* 或 μ_m 来表示。X 射线被物质吸收的性质与物质的化学组成有关。在理想情况下，作为一级近似，元素的质量吸收系数可以认为与元素的物理化学状态无关，由两种以上元素组成的化合物、混合物、溶液等物质的质量吸收系数 μ_m 可以由各组成元素的 μ/ρ 进行线性加和得到。假定物质的各组成元素的 μ/ρ 分别为 (μ_1/ρ_1)，(μ_2/ρ_2)，$(\mu_3/\rho_3)\cdots$ 其质量百分数分别为 x_1，x_2，$x_3\cdots$ 则物质的 μ_m 可按下式计算：

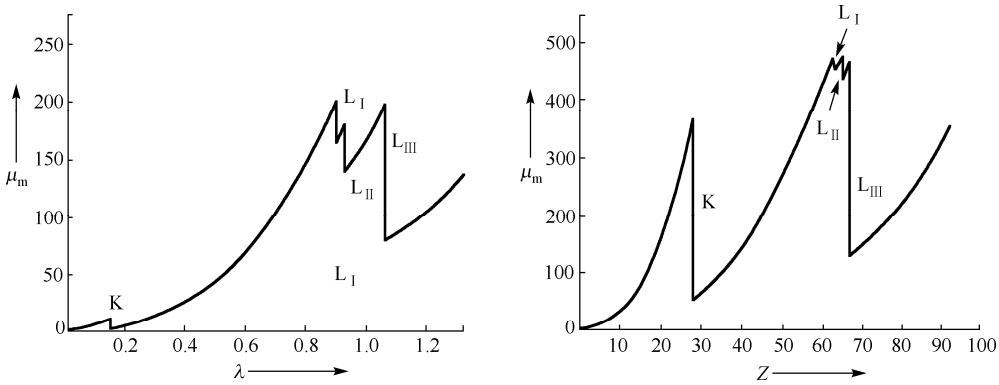
$$\mu_\mathrm{m} = x_1(\mu_1/\rho_1) + x_2(\mu_2/\rho_2) + x_3(\mu_3/\rho_3) + \cdots \tag{7.23}$$

3．吸收系数与波长及元素的关系

元素的吸收系数是入射线的波长和吸收元素原子序数的函数。如图 7.17(a)所示，对于一种元素其质量吸收系数 μ_m 随着波长的变化有若干突变，发生突变的波长称为吸收限 （或称为吸收边）。在各个吸收限之间质量吸收系数随波长增加而增大。所以短波长的 X 射线（所谓硬 X 射线）穿透能力大，而长波长的 X 射线（所谓软 X 射线）则容易被物质吸收。对于 X 射线的实验技术来说，最有用的是第一吸收限，即 K 吸收限。质量吸收系数随着波长的变化有突变，这就是元素特征光谱产生的原因。当入射 X 射线的能量足够把内层电子轰出时（即光电效应），能量便被吸收，并会部分转化为元素二次辐射的能量。各个吸收限之间的区域内质量吸收系数符合下面的近似关系：

$$\mu/\rho = K\lambda^3 Z^3 \tag{7.24}$$

式中，K 为常数。对于给定的波长 λ，μ_m 随 Z 的增大也有类似的规律，如图 7.18(b)所示。



(a) Pt（$Z=78$）的 μ_m 随入射线波长的变化　　(b) CuK_α（$\lambda = 1.5478\mathring{A}$）的 μ_m 随原子序数的变化

图 7.18　物质的质量吸收系数（μ_m）

4．实验波长及滤波片的选择

在 X 射线衍射实验中，如果所用 X 射线波长较短，恰好小于样品组成元素的吸收限，则

X 射线将被大量吸收，产生荧光现象，造成衍射图上不希望有的深背景；如果所用 X 射线波长恰好等于或稍大于吸收限，则吸收最小。因此进行衍射实验时应该依据样品的组成来合理地选择工作靶的种类，应保证样品中最轻元素（钙和原子序数比钙小的元素除外）的原子序数比靶材元素的原子序数稍大或与其相等。如果靶材元素的原子序数比样品中的元素原子序数大 2 至 4，则 X 射线将被大量吸收从而产生严重的荧光现象，不利于衍射分析。

5．滤波片

使 X 射线管产生的 X 射线单色化，常采用滤波片法。利用滤波片的吸收限进行滤波，除去不需要的 K_β线，使用滤波片是最简单的单色化方法，但只能获得近似单色的 X 射线。原子序数低于靶元素原子序数 1 或 2 的元素，其 K 吸收限波长正好在靶元素的 K_α和 K_β波长之间，因此对于每种元素作为靶的 X 射线管，理论上都能找到一种物质制成它的 K_β滤波片。使用 K_β滤波片还可以吸收掉大部分的“白色”射线，如图 7.19 所示。滤波片的厚度通常按 K_β的剩余强度为透过滤波片前的 0.01 计算，此时 K_α通常被衰减掉一半。

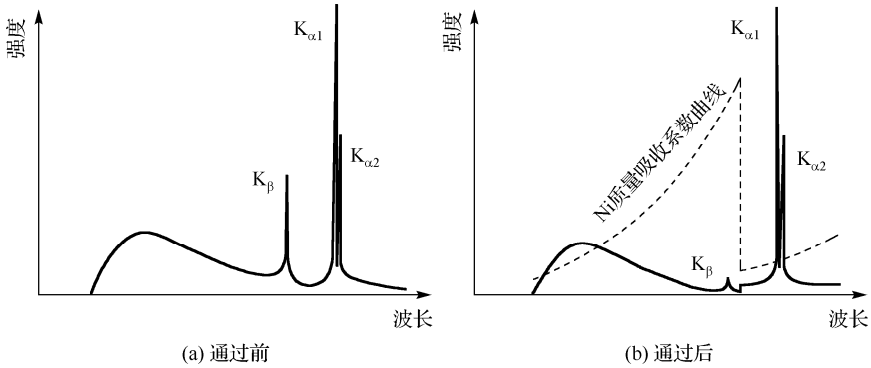


图 7.19　Cu 的 X 射线光谱在通过 Ni 滤片的前后比较

7.4　X 射线的衍射

X 射线照射到晶体上发生散射，其中衍射现象是 X 射线被晶体散射的一种特殊表现。晶体的基本特征是其微观结构（原子、分子或离子的排列）具有周期性，当 X 射线被散射时，散射波中与入射波波长相同的相干散射波会互相干涉，在一些特定的方向上互相加强，产生衍射线。晶体可能产生衍射的方向取决于晶体微观结构的类型（晶胞类型）及其基本尺寸（晶面间距，晶胞参数等）；而衍射强度取决于晶体中各组成原子的元素种类及其分布排列的坐标。晶体衍射方法是目前研究晶体结构最有效的方法。

1．衍射方向

描述 X 射线衍射方向与晶体结构之间关系的方程有两个：劳埃（Laue）方程和布拉格（Bragg）方程。前者基于直线点阵，而后者基于平面点阵，这两个方程实际上是等效的。

（1）劳埃（Laue）方程

首先考虑一行周期为a_0的原子列对入射 X 射线的衍射。如图 7.20 所示（忽略原子的大小），当入射角为α_0时，在α_h角处观测散射线的叠加强度。相距为a_0的两个原子散射的 X 射线光程差为$a_0(\cos\alpha_h-\cos\alpha_0)$，当光程差为零或等于波长的整数倍时，散射波的波峰和波谷分别互相叠加而强度达到极大值。光程差为零时，干涉最强，此时入射角α_0等于出射角，衍射称为零级衍射。

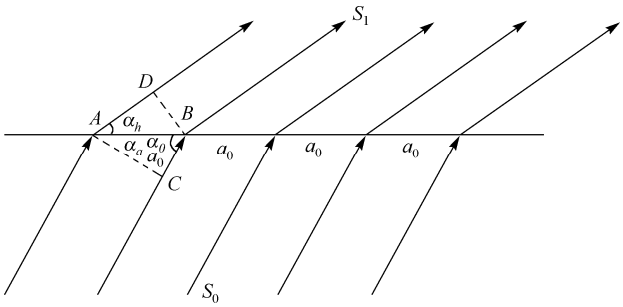


图 7.20　一行原子列对 X 射线的衍射

晶体结构是一种三维的周期结构，设有三行不共面的原子列，其周期大小分别为a_0、b_0、c_0，入射 X 射线与它们的交角分别为α_0、β_0、γ_0，当衍射角分别为α_h、β_k、γ_l时，则必定满足下列的条件：

$$\begin{cases} a_0(\cos\alpha_h-\cos\alpha_0)=h\lambda \\ b_0(\cos\beta_k-\cos\beta_0)=k\lambda \\ c_0(\cos\gamma_l-\cos\gamma_0)=l\lambda \end{cases} \tag{7.25}$$

式中，h、k、l为整数（为零或正或负的数），称为衍射指标，λ为入射线的波长。式（7.25）是晶体产生 X 射线衍射的条件，称为劳埃方程。衍射指标 h、k、l 的整数性决定了晶体衍射方向的分立性，每一套衍射指标规定了一个衍射方向。

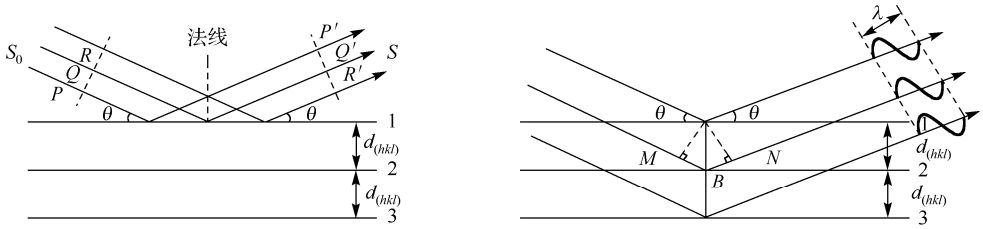
（2）布拉格（Bragg）方程

晶体的空间点阵可划分为一簇平行且等间距的平面点阵（hkl），或者称晶面。同一晶体不同指标的晶面在空间的取向不同，晶面间距$d_{(hkl)}$也不同。设有一组晶面，间距为$d_{(hkl)}$，一束平行 X 射线射到该晶面族上，入射角为θ。对于每一个晶面散射波的最大干涉强度的条件应该是：入射角和散射角的大小相等，且入射线、散射线和平面法线三者在同一平面内（类似镜面对可见光的反射条件），如图 7.21(a)所示，因为在此条件下光程都是一样的，图中入射线S_0在P、Q、R处的相位相同，而散射线S在P'、Q'、R'处仍为同相，这是产生衍射的必要条件。

现在考虑相邻晶面产生衍射的条件。图 7.21(b)所示的晶面 1、2、3 间距为$d_{(hkl)}$，相邻两个晶面上的入射线和散射线的光程差为$MB+BN$，而$MB=BN=d_{(hkl)}\sin\theta_n$，即光程差为$2d_{(hkl)}\sin\theta_n$，当光程差为波长$\lambda$的整数倍时，相干散射波就能互相加强从而产生衍射。由此得到晶面族产生衍射的条件为

$$2d_{(hkl)}\sin\theta_n=n\lambda \tag{7.26}$$

式中，n为 1, 2, 3…；θ_n为相应某一n值的衍射角，n则称衍射级数。式（7.26）称为布拉格方程，是晶体学中最基本的方程之一。



(a) 晶面散射波发生最大干涉强度条件示意图　　(b) 晶面为整数的衍射

图 7.21　布拉格方程的推引

根据布拉格方程，可以把晶体对 X 射线的衍射看作“反射”，并借用普通光学中“反射”这个术语，因为晶面产生衍射时，入射线、衍射线和晶面法线的关系符合镜面对可见光的反射定律。但是，这种“反射”并不是任意入射角都能产生的，只有符合布拉格方程的条件才能发生，故又常称为“选择反射”。据此，每当我们观测到一束衍射线，就能立即想象出产生这个衍射的晶面族的取向，并且由衍射角 θ_n 便可依据布拉格方程计算出这组平行晶面的间距（当实验波长已知时）。

由布拉格方程可以知道，如果要进行晶体衍射实验，其必要条件是：所用 X 射线的波长 $\lambda < 2d$ 。但是 λ 不能太小，否则衍射角也会很小，衍射线将集中在出射光路附近的很小的角度范围内，观测就无法进行。晶面间距一般在 10 Å 以内，此外考虑到在空气中波长大于 2 Å 的 X 射线衰减很严重，所以在晶体衍射工作中常用的 X 射线波长范围是 0.5～2 Å。对于一组晶面 hkl，它可能产生的衍射数目 n 取决于晶面间距 d，因为必须满足 $n\lambda < 2d$ 。如果把第 n 级衍射视为和晶面族 hkl 平行但间距为 d/n 的晶面的第一级衍射（依照晶面指数的定义，这些假想晶面的指数为 nh、nk、nl，在 n 个这样的假想晶面中只有一个是实际晶体结构的点阵平面），于是布拉格方程可以简化表达为

$$2d\sin\theta = \lambda \quad （d = d/n） \tag{7.27}$$

因为在一般情况下，一个三维晶体是不会使一束平行而单色的入射 X 射线发生衍射的，如果要产生衍射，则至少要求有一组晶面的取向恰好能满足布拉格方程，所以对于单晶的衍射实验，一般采用以下两种方法：①用一束平行的“白色”X 射线照射一颗静止的单晶，这样，对于任何一组晶面总有一个可能的波长能够满足布拉格方程。②用一束平行的单色 X 射线照射一颗不断旋转的晶体，在晶体旋转的过程中各个取向的晶面都有机会通过满足布拉格方程的位置，此时晶面与入射 X 射线所成的角度就是衍射角。对于无结构的多晶样品（如微晶的聚晶体，很细的粉末等），当使用单色的 X 射线作入射光时，总是能够产生衍射。因为在样品中，晶粒的取向是随机的，所以任意一种取向的晶面总是有可能在某几颗取向恰当的晶粒中处于能产生衍射的位置，这就是目前大多数多晶衍射实验所采用的方法，称为“角度色散”型方法。对于多晶样品采用“白色”X 射线照射，在固定的角度位置上观测，则只有某些波长的 X 射线能产生衍射极大，依据此时的角度大小和产生衍射的 X 射线波长就能计算得出相应的晶面间距大小，这就是所谓“能量色散”型的多晶 X 射线衍射方法。

2．衍射强度

劳埃方程和布拉格方程只是确定了衍射方向与晶体结构基本周期的关系，通过对衍射方

向的测量，理论上可以确定晶体结构的对称类型和晶胞参数。而 X 射线对于晶体的衍射强度则取决于晶体中原子的元素种类及其排列分布的位置，此外，还与诸多其他因素有关。

所谓衍射强度是指“积分强度”，积分强度是一个能量的概念，它是一个在理论上能够计算并且实验上也能测量的量。在晶体衍射的记录图（照片、照片的光度计扫描图或衍射仪记录图等）中，照片的黑度或衍射仪记录图的强度曲线下面的面积，应该与检测点处的衍射线功率成正比，比例系数是仪器条件的函数。在理论上将检测点处通过单位截面积上衍射线的功率定义为某衍射线的强度（绝对积分强度）。纯物质衍射线强度的表达式很复杂，但是可以简明地写成下面的形式，即

$$I = I_0 \cdot K \cdot |F|^2 \tag{7.28}$$

式中，I_0 为单位截面积上入射的单色 X 射线功率；$|F|$ 称为结构因子，取决于晶体的结构以及晶体所含原子的性质。结构因子可由下式求算：

$$F_{hkl} = \sum f_n \cdot \exp[2\pi i\ (hx_n + ky_n + lz_n)] \tag{7.29}$$

式中，f_n 是晶体单胞中第 n 个原子的散射因子，（x_n, y_n, z_n）是第 n 个原子的坐标，h、k、l 是所观测的衍射线的衍射指标，对上式求和计算时需包括晶体单胞内所有原子。K 是一个综合因子，它与实验时的衍射几何条件、试样的形状、吸收性质、温度以及一些物理常数有关。对于粉末衍射仪而言（使用粉末衍射仪时将样品压成平板状，入射线和衍射线对样品平面的交角总是相等的），K 由下式求算：

$$K = \underset{[1]}{\frac{A}{32\pi R}} \cdot \underset{[2]}{\frac{I^4\lambda^3}{mc^4}} \cdot \underset{[3]}{j} \cdot \underset{[4]}{\frac{1}{V^2}} \cdot \underset{[5]}{\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}} \cdot \underset{[6]}{e^{-m}} \cdot \underset{[7]}{\frac{1}{\mu}} \tag{7.30}$$

式中：

因子[1]与实验条件有关，其中 A 为样品受照射的面积，R 为衍射仪圆的扫描半径；

因子[2]是一些物理常数，其中 e 为电子的电荷，m 为电子的质量，c 为光速，λ 为实验时 X 射线的波长；

因子[3]称为多重性因子，在粉末衍射中，晶面间距相等的晶面其衍射角相等，由于对称性的关系，这些晶面可能有 j 种晶面指标；

因子[4]中 V 是单位晶胞的体积；

因子[5]是衍射仪条件下的洛伦兹偏振因子；

因子[6]为温度因子，原子的热振动将使衍射减弱，故衍射强度与温度有关；

因子[7]是衍射仪条件下的吸收因子，它只和样品的吸收性质有关。

7.5 X 射线的检测

利用 X 射线和物质相互作用的一些效应，可以获得多种有效的检测 X 射线的方法。常用的检测手段如下所述。

1．荧光板

荧光板是将 ZnS、CdS 等荧光材料涂布在纸板上制成的，常用来确认光源产生的原射线束的存在。

2．照相法

照相法是最早使用的检测并记录 X 射线的方法，直到现在仍是一种常用的基本方法。X 射线与可见光一样，能够使感光乳剂感光。当感光乳剂受到 X 射线照射后，AgBr 颗粒离解形成显影核，经过显影而游离出来的单质银微粒使感光处变黑。

在一定的曝光条件下，黑度与曝光量成比例，且与波长有关。测量黑度的简单方法是目估，较为准确的测量方法则需要事先制作好黑度标准，或者用光电黑度计来扫描测量。

3．正比计数管（PC）

正比计数管（PC）和电离室、盖革计数管都是气体器件，但后两者在 X 射线分析仪器中已经不常使用。PC 一般以一个内径约为 25 mm 的金属圆筒作为阴极，圆筒中心用一根拉成直线的钨丝作为阳极，筒内充满 0.5～1 个大气压的氩气或氙气，并加有 10%左右的淬灭气体（一般为 CH_4、乙醇或 Cl_2）。圆筒的侧壁或一端设有入射 X 射线的“窗”，因为衍射实验使用的 X 射线多为软 X 射线，所以要求窗壁极薄，所用窗口材料通常为云母片或者铍片，如图 7.22 所示。

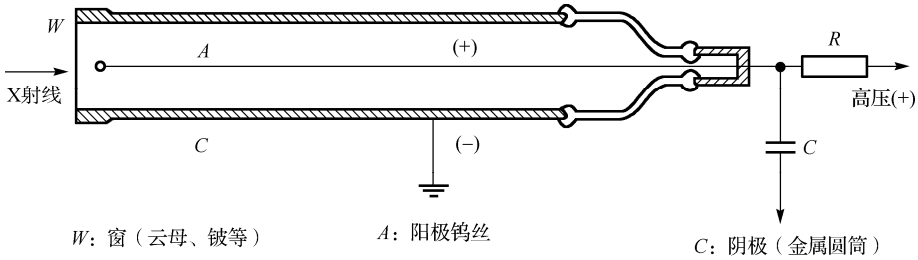


图 7.22　正比计数管的结构

使用正比计数管时，两电极间需要加上 1～2 RV 的直流高压。计数管在被 X 射线照射时，管内气体被电离，初始产生的离子对数目与 X 射线的量子能量成比例，在极间电压的作用下，离子定向运动并在运动过程中不断碰撞其他的中性气体分子，由此产生二次甚至多次的电离并伴随着光电效应，此时电离的数目大量增殖从而形成放电（称为电子雪崩或气体放电），直到所有电荷都聚集到相应的电极上，放电才停止，每次放电的时间极短，为 0.2～0.5 μs。因此，每当有一个 X 射线量子进入计数管时，两极间将有一脉冲电流通过。正比计数管工作在气体放电的正比区，脉冲电流在负载电阻上产生的平均电压降（即脉冲电压幅度）与入射 X 射线的量子能量成正比，故称为正比计数管。

正比计数管在接收单一波长的射线时，每个 X 射线量子产生的电脉冲幅度实际上不是严格相同的，而是分布在以平均幅度为中心的比较狭窄的一个范围内，根据 PC 的放电特性，平均幅度的大小由入射 X 射线的量子能量决定，脉冲分布的宽度越窄，其能量分辨能力就越好，如图 7.23 所示。能量分辨能力可用能量分辨率 η 来表示，它是计数管的一个重要性能指标。

$$\text{能量分辨率}\,\eta=\frac{\text{分布的半高宽}W}{\text{平均脉冲幅度}h}\times 100\%$$

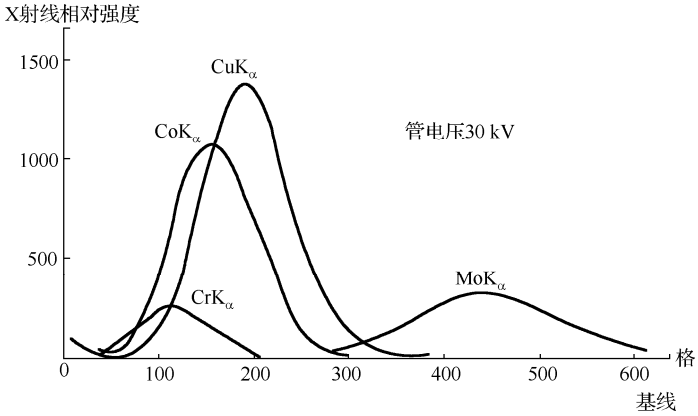


图 7.23　不同能量的 X 射线的脉冲幅度分布

4．NaI（Tl）闪烁计数管（SC）

X 射线衍射分析中使用的闪烁计数管，其闪烁体大多使用掺有 0.5%左右 Tl 的 NaI 晶体。图 7.24 所示为闪烁计数管的基本结构及工作原理，它由三部分组成：闪烁体、光电倍增管和前置放大器。

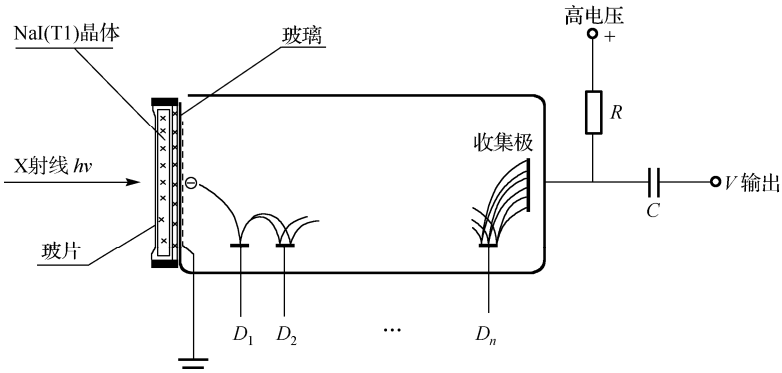


图 7.24　闪烁计数管的基本结构及工作原理

闪烁体是 NaI 透明单晶体的切片，厚度为 1～2 mm。在 NaI 中掺有 Tl 作为激活剂。晶体被密封在一个特制的盒子里，以防止 NaI 晶体受潮损坏。密封盒的一面是薄的铍片（不透光），用作接收 X 射线的窗；另一面是对蓝紫光透明的光学玻璃片。密封盒的透光面紧贴在端窗式的光电倍增管的光电阴极窗面上，界面上涂有一薄层光学硅脂以增加界面的光导率。NaI 晶体被 X 射线激发能发出 4200 Å（蓝紫色）的可见光，每个入射 X 射线量子将使晶体产生一次闪烁，每次闪烁将激发倍增管光电阴极产生光电子，这些一次光电子被第一级打拿极（D_1）收集并激发出更多的二次光电子，再被下一级打拿极（D_2）收集，又倍增出更多的电子，如此，光电阴极发射的光电子经 10 级打拿极的倍增作用后，最后收集极能获得约为初始电子数目 10^5 倍的电子，从而形成可检测的电脉冲信号。

目前，闪烁计数管仍是各种晶体 X 射线衍射工作中通用性最好的检测器。图 7.25 所示为闪烁计数管计数效率的比较图。闪烁计数管的主要优点是：对于晶体 X 射线衍射工作使用的各种 X 射线波长，均具有很高的接近 100%的量子效率（见图 7.25）；稳定性好；使用寿命长；

此外，它和正比计数管一样具有很短的分辨时间（10^{-7} s），因而实际上不必考虑检测器本身所带来的计数损失；它对晶体衍射用的软 X 射线也有一定的能量分辨力。因此现在的 X 射线衍射仪大多配用闪烁计数管。

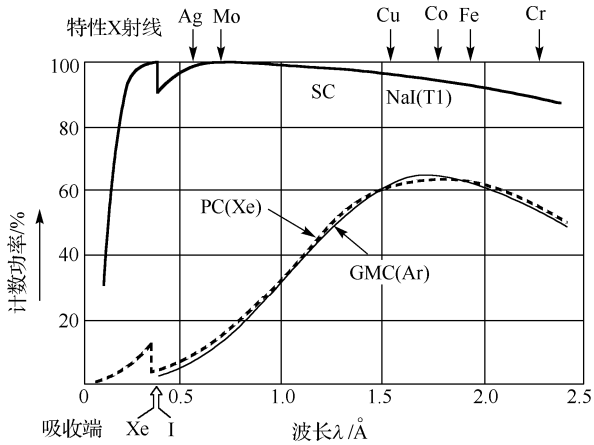


图 7.25　闪烁计数管计数效率的比较

5．固体检测器（SSD）

SSD 又称为半导体检测器，图 7.26 所示为 Si（Li）半导体检测器的基本结构。

SSD 的工作原理如下：当 X 射线照射半导体时，由于射线量子的电离作用，能产生一些电子—空穴对。以图 7.27 所示结构为例，在本征区产生的电子—空穴对在电极间的电场作用下，电子集中在 N 区，空穴则聚集在 P 区，其结果将有一股小脉冲电流向外电路输出，本征区起着“电离箱”的作用。SSD 被电离产生一对电子—空穴对所需的能量约为 3.8 eV，而 PC 约为 30 eV，SC 约为 500 eV，由此可见 SSD 与 PC 和 SC 相比，其能量分辨力最佳。现在，Si（Li）SSD 的能量分辨力可达 160 eV。图 7.27 所示为三种检测器能量分辨力的比较图。此外，SSD 的脉冲分辨时间约为10^{-8} s，可见 SSD 是性能极其优异的检测器。

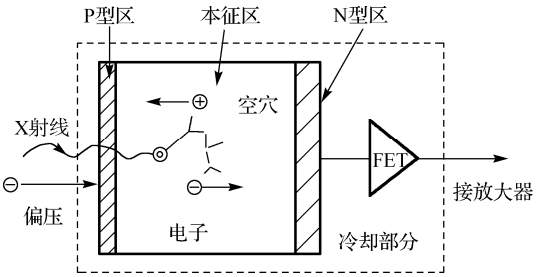


图 7.26　Si（Li）检测器的基本结构

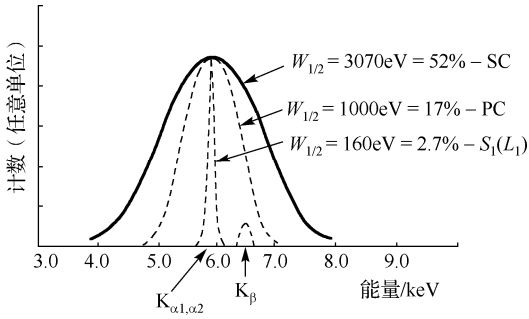


图 7.27　三种 X 射线检测器能量分辨力的比较

Si（Li）半导体检测器的缺点是需要在液氮温度（约–170℃）下才能正常工作，且售价很高。现在已有可适用于 X 射线衍射工作的半导体电制冷 Si 检测器，能量分辨力为 250 eV，是近年来 X 射线检测实用技术的重要突破。

SSD 原是为核谱研究而发展的，有极佳的能量分辨本领，不仅作为射线计数器用来测量射线的强度，同时也能测量射线的能量。20 世纪 60 年代中期，SSD 开始应用到 X 射线发射光谱分析（X 射线荧光分析），特别是用到电子探针中。应用到 X 射线衍射研究中，出现了能量色散型的 X 射线衍射仪。高能量分辨率的 SSD 用作衍射仪的 X 射线检测器，可以同时作为一种高效的（近乎 100%）“单色化”方法。滤波片、晶体单色器等物理“单色化”方法不可避免地会造成强度的损失，因而是低效率的。借助 SSD 的高能量分辨率仅对 K_α 进行测量，避免了强度的损失，从而能成倍地增加 X 射线的接收强度。在衍射仪上使用 SSD 还能同时对 X 射线衍射和 X 射线能谱进行分析，这对于物相分析非常有价值。SSD 的这些优越性能在衍射分析中已引起人们的重视，现在，高能量分辨率的 SSD 已被列为 X 射线衍射仪基本配置的一种选择。

6．位敏正比计数管（多丝正比计数管）

测量正比计数管阳极丝两端产生脉冲的时间差，有可能使正比计数管在丝线方向上具有位置分辨力，这就是一维的位敏正比计数管。从这一基本思想出发，正比计数管的阳极采用并排平行的多根丝，便发展成为二维面积型的位敏正比计数管。这类器件的位置分辨能力可达 0.1 mm，可以对整个窗口范围内的每个位置同时进行测量，不用扫描。所以可以在极短的（微秒级）的时间内同时完成对 X 射线衍射的强度和方向的测量，高速记录 X 射线衍射图，动态跟踪 X 射线衍射图的变化。

7．成像屏

成像屏技术是 1990 年前后开始应用于 X 射线分析的新技术。一些荧光材料（掺 Eu 的 BaFBr）有光刺激发光性质：当受 X 射线照射时，荧光体中的一些“色”中心受激发跃迁至亚稳态的能级上，从而储存了一部分被吸收的 X 射线的能量。而后，当受到可见光或红外辐射刺激时，将产生光刺激发光（PSL），PSL 的强度正比于吸收 X 射线光子的数目。当把这些荧光粉涂在胶片上制成荧光屏时就可以把 X 射线产生的图像暂时储存起来，这种荧光屏称为成像屏。它是一种新型的 X 射线面积型积分检测器。利用聚焦的 He-Ne 激光束逐点扫描屏的表面，测量每点的 PSL 的强度，通过检测输出系统便能读出成像屏储存的 X 射线图像。

成像屏比照像底片的性能优越得多，体现在：①成像屏的荧光粉对 X 射线的吸收效率很高（对 CuK 射线接近 100%）。②灵敏度比 X 射线胶片高 60 倍而背景约为其 1/300。③成像屏整个面积的响应十分均匀。④成像屏的线性动态范围为 $1\sim10^5$，实际上没有计数速率的限制。如此高的动态范围使得可以在很短的时间内在一块成像屏上记录一张完整的 X 射线衍射图。⑤成像屏的出现使 X 射线分析的各种照相方法焕发新的生机。

8．X 射线电视

X 射线电视有两种实现方法：①将 X 射线用荧光板转换成微弱的可见光图像，通过光耦合由图像增强器倍增，然后用电视系统接收并把图像送到计算机进行处理。②直接使用 X 射线摄像管。X 射线电视的优点是能够进行 X 射线图像的直接连续观察、录像、远距离观察等。

7.6　X 射线的防护

7.6.1　X 射线的防护

X 射线能对人体组织造成伤害。人体受 X 射线辐射损伤的程度与受辐射的量（强度和面积）和部位有关，眼睛和头部较易受伤害。

衍射分析用的 X 射线（属于软 X 射线）比医用 X 射线（属于硬 X 射线）的波长长，穿透弱，吸收强，故危害更大。所以，每个实验人员都必须牢记：对 X 射线要注意防护！人体受超剂量的 X 射线照射，轻则烧伤，重则造成放射病乃至死亡。因此，一定要避免受到直射 X 射线束的直接照射，对散射线也需加以防护，也就是说，在仪器工作时对其初级 X 射线（直射线束）和次级 X 射线（散射 X 射线）都要警惕。前者是从 X 射线焦点发出的直射 X 射线，强度高，通常只存在于 X 射线分析装置限定的方向中。散射 X 射线的强度虽然比直射 X 射线的强度小几个数量级，但在直射 X 射线行程附近的空间都会有散射 X 射线，所以直射 X 射线束的光路必须用重金属板完全屏蔽起来，即使是小于 1 mm 的小缝隙，也会有 X 射线漏出。

防护 X 射线可以用各种铅或含铅的制品（如铅板、铅玻璃、铅橡胶板等），或者是含重金属元素的制品（如含高量锡的防辐射有机玻璃等）。

按照 X 射线防护的规定，下列要求是必须遵守的：

① 每一个使用 X 射线的单位必须向卫生防疫主管部申请办理“放射性工作许可证”和“放射性工作人员证”；负责人需经过资格审查。

② X 射线装置防护罩的泄漏必须符合防护标准的限制：在距机壳表面外 5 cm 处的任何位置，射线的空气吸收剂量率必须小于 2.5 μGy/小时（Gy——戈瑞，吸收剂量单位）。在使用 X 射线装置的地方，要有明确的警示标记，禁止无关人员进入。

③ X 射线操作者要使用防护用具。

④ X 射线操作者要具备射线防护知识，要定期接受射线职业健康检查，特别注意眼、皮肤、指甲和血象的检查，检查记录要建档保存。

⑤ X 射线操作者可允许的被辐照剂量当量定为一年不超过 5 雷姆或三个月不超过 3 雷姆（考虑到全身被辐照的最坏情况而做的估算）。

7.6.2　X 射线的防护标准

X 射线的防护标准具体可参照以下几个标准：

① GB 4792—84《放射卫生防护基本标准》。

② GB 8703—88《辐射防护规定》。

③ GWF 01—88《放射工作人员健康管理规定》。

第二篇　实 验 部 分

实验 1　密立根油滴实验

用油滴法测量基本电荷电量的实验，最先是由著名物理学家密立根（R.A.Millikn）设计完成的，因此，该实验又称为密立根实验。它不仅实现了对电子电荷值 e 的测量，而且证实了电荷的量子性。密立根实验设备简单而有效，构思巧妙并且方法简洁，测得数据精确且结果稳定，是一个著名的有启发性的实验，被誉为物理实验的典范。密立根凭借这一杰出的成就以及在光电效应方面取得的成绩而荣获 1923 年的诺贝尔物理学奖。

通过密立根油滴实验测量基本电荷值 e，能够学习用宏观量测量微观量的巧妙构思方法，培养耐心细致的科学态度以及观察、分析问题的能力；同时，通过该实验测得的结果可进一步验证电荷的不连续性。

一、实验目的

1．测量电子电荷电量，验证电荷的不连续性。

2．了解 CCD 图像传感器的原理与应用，了解暗视场的观察方法。

二、实验原理

任何油滴所带电量都是某一基本电荷 e 的整数倍，这个基本电荷就是电子所带的电荷值，即 $e=1.6\times10^{-19}$ C。用油滴法测量电子的电荷，可以采用动态（非平衡）测量法或静态（平衡）测量法；也可以通过改变油滴的带电量，用动态或静态法测量油滴带电量的改变量。

1．动态（非平衡）测量法

喷雾器喷出微小的带电油滴，从水平放置的间距为 d 的平行板电容器上的小孔 C 进入极板之间，如图 S1.1 所示。油滴带电的多少、正负是随机的，可用双向电压选择开关控制电容器两极板间场的大小及方向，以便对油滴进行控制和测量。

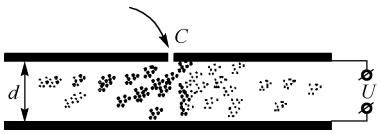


图 S1.1　带电油滴从平行极板电容器上的小孔进入极板之间

一个质量为 m，电量为 q 的油滴处在两块平行极板之间，在平行极板未加电压时，油滴受重力作用而加速下降。由于空气阻力的作用，下降一段距离后，油滴将做匀速运动，速度为 V_g，这时重力与阻力平衡（忽略空气浮力），如图 S1.2 所示。根据斯托克斯定律，黏滞阻力为 $f_r=6\pi a\eta V_g$，其中 η 是空气的黏滞系数，a 是油滴半径，这时有

$$6\pi a\eta V_g = mg \tag{S1.1}$$

当在平行极板上加电压时，油滴处在场强为 $\boldsymbol{E}$ 的静电场中，设电场力 qE 与重力方向相反，

如图 S1.3 所示，使油滴受电场力作用而加速上升，由于空气阻力作用，上升一段距离后，油滴所受的空气阻力、重力与电场力达到平衡，油滴将匀速上升，此时速度为 V_e，则有

$$6\pi a\eta V_e = qE - mg \tag{S1.2}$$

又因为

$$E = U / d \tag{S1.3}$$

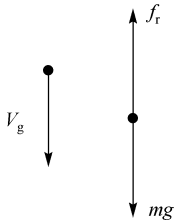


图 S1.2　油滴受力情况

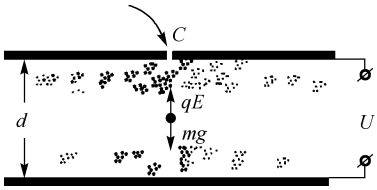


图 S1.3　油滴在场强为 ***E*** 的电场中

由式（S1.1）～式（S1.3）可解出

$$q = mg\frac{d}{U}\left(\frac{V_g + V_e}{V_g}\right) \tag{S1.4}$$

为测定油滴所带电量 q，除应测出 U、d 和速度 V_e、V_g 外，还需知道油滴质量 m。由于油滴在空气中悬浮和表面张力的作用，可将油滴视为圆球，其质量为

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho \tag{S1.5}$$

式中，ρ 是油滴的密度。

由式（S1.1）和式（S1.5）得到油滴的半径为

$$a = \left(\frac{9\eta V_g}{2\rho g}\right)^{1/2} \tag{S1.6}$$

考虑到油滴非常小（10^{-6} m），空气已不能视为连续媒质，这时空气的黏滞系数 η 应修正为

$$\eta' = \frac{\eta}{1 + b / pa} \tag{S1.7}$$

式中，b 为修正常数，$b = 6.17\times10^{-6}\,\mathrm{m\cdot Pa}$；$p$ 为空气压强（单位为 Pa）；a 为未经修正的油滴半径，$a = \left(\frac{9\eta V_g}{2\rho g}\cdot\frac{1}{1+b/pa}\right)^{1/2}$。这样该式中还包含半径 a，但由于它在修正项中，不必计算得很精确，这样可将式（S1.6）代入 $\left(a = \left(\frac{9\eta V_g}{2\rho g}\cdot\frac{1}{1+b/pa}\right)^{1/2}\right)$ 计算，所得结果再代入式（S1.5）得到油滴质量。

实验时取油滴匀速下降和匀速上升的距离相等，都设为 l，测出油滴匀速下降的时间 t_g、匀速上升的时间 t_e，则有

$$V_g = l / t_g,\ V_e = l / t_e \tag{S1.8}$$

将式（S1.5）～式（S1.8）代入式（S1.4）可得

$$q=\frac{18\pi}{\sqrt{2\rho g}}\left(\frac{\eta l}{1+b/pa}\right)^{3/2}\frac{d}{U}\left(\frac{1}{t_{\mathrm{g}}}+\frac{1}{t_{\mathrm{e}}}\right)\left(\frac{1}{t_{\mathrm{g}}}\right)^{1/2}$$

令 $K=\frac{18\pi d}{\sqrt{2\rho g}}\left(\frac{\eta l}{1+b/pa}\right)^{3/2}$，得

$$q=K\left(\frac{1}{t_{\mathrm{g}}}+\frac{1}{t_{\mathrm{e}}}\right)\left(\frac{1}{t_{\mathrm{g}}}\right)^{1/2}\frac{1}{U} \tag{S1.9}$$

式（S1.9）便是动态（非平衡）法测油滴电荷的公式。

2．静态（平衡）法测油滴电荷的公式

调节平行极板间的电压，使油滴不动，$V_{\mathrm{e}}=0$，即 $t_{\mathrm{e}}=\infty$，由式（S1.9）可得

$$q=K\left(\frac{1}{t_{\mathrm{g}}}\right)^{3/2}\frac{1}{U} \tag{S1.10}$$

或者

$$q=\frac{18\pi}{\sqrt{2\rho g}}\left(\frac{\eta l}{1+b/pa}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{t_{\mathrm{g}}}\right)^{3/2}\frac{d}{U} \tag{S1.11}$$

式（S1.11）即为静态法测油滴电荷的公式，式中 g、ρ、η、d、b 为已知，实验时只需要测出两极电压 U、下降距离 l、下降时间 t_{g} 即可计算出油滴所带电荷量 q。

要确定电子电荷 e，需要测量不同油滴的带电量 q_i，也可测得同一油滴所带电荷的改变量 Δq_i（可以用紫外线或放射源照射油滴，使它所带电荷改变），这时可发现 q_i 或 Δq_i 近似为某一最小单位值的整数倍，此最小单位值即为基本电荷 e。

三、实验装置

密立根油滴实验仪主要包括：油滴仪（油滴室、照明系统、防风罩、直流稳压电源、放大镜、CCD 图像传感器等一体）、喷雾器、9 英寸黑白监视器。图 S1.4 所示为观察油滴的示意图。

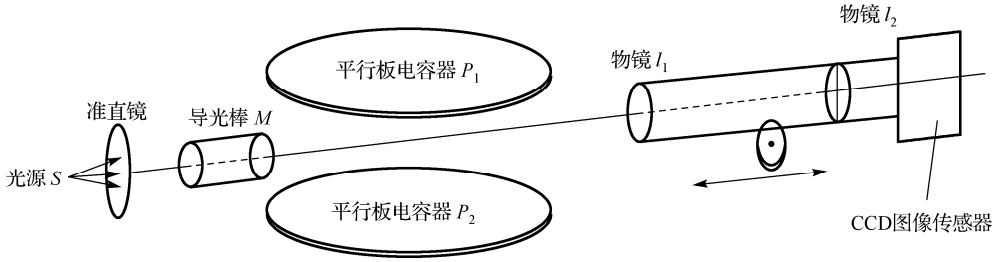


图 S1.4　对油滴的观察示意图

测量时，首先连接油滴仪、监视器、CCD 图像传感器连接电源，按说明将开关置于安全位置。调节测量室固定板上的螺钉，使测量室处于水平状态，以保证电场与重力场相平行，

调节油滴仪照明系统使监视器照明均匀、亮度适当，以使观察油滴时有较好的反差。然后再挤压橡皮球使油滴进入油滴室，相互配合地调节显微镜目镜及 CCD 摄像头焦距，以获得油滴清晰的视场，捕获选择一个油滴进行跟踪测量。

四、实验内容

1．根据实验原理和操作注意事项，设计好实验步骤，调节好仪器，准备实验。

2．打开极板高压电源，调到合适的电压用来控制中等大小的带电油滴。用喷雾器从顶盖上的小孔喷入油滴，从电视屏中观察，有为数极多的小油滴在重力和电场力作用下上下运动。微调极板高压电源，部分油滴停住，选择大小合适、图像清晰的油滴为目标测量油滴。正式测量前，先把两极板的调压开关 K 置零，再将 K 置为提升、下降，使油滴上升、下降，反复几次，直到能控制带电油滴在视场中往复运动为止。

3．对选好的油滴测量 t_g（和 t_e），为了提高测量的准确度，对每个油滴测量不得少于 3～5 次，记下测量油滴时所加电压 U、下降时间 t_g（和上升时间 t_e），取其平均值。实验中最好测量 10 个以上的油滴，或使一个油滴所带电荷改变不少于 10 次。再把实际测量数据填入表 S1.1 中。

4．用最小二乘法求出 e 值，计算标准误差，或用图解法进行数据处理，确定单位电荷的实验值，计算与公认值的百分误差。

表 S1.1　实际测量的数据

油滴（n）	测量次数	极间电压（V）		下降时间（s）		上升时间（s）		移动距离（mm）
		U_i	$\bar{U}$	t_{gi}	$\bar{t}_g$	t_{ei}	$\bar{t}_e$	l
1								
2								
n								

五、数据处理（实验报告）

从大量的数据中计算出各油滴的电荷并科学地找出各电子电荷及其偏差的计算过程是很复杂的，需要细致和耐心。可参考下列算法之一进行计算。

1．由测量计算得到的油滴电荷量，确定它们（或同一油滴不同电荷之间差值）的最大公约数，用最大公约数代替单位电荷量公认值进行数据处理，方法是：①计算各油滴带电量 q_i；②把 q_i 按顺序（从大到小或从小到大）排列；③求各 q_i 最大公约数的近似值 e_0；④根据 e_0 估计各 q_i 相应的电子数 $n_i=\dfrac{q_i}{e_0}$（取整），并求各 $e_i=\dfrac{q_i}{n_i}$；⑤求平均值 $\bar{e}$ 和误差 σ_{ei}；⑥用 $\bar{e}$ 逐一检查各个 e_i 的偏差，并将 $|e_i-\bar{e}|>d\cdot e_i$ 的数据剔除，再求 $\bar{e}$ 和 $\sigma\bar{e}$，d 为粗差剔除系数（取 3～5）。

求最大公约数的方法比较复杂，可用倒推验证的方法。

①计算各油滴带电量 q_i；②由 $q_i=n_ie$（$e=1.6\times10^{-19}$ C）计算出 n_i，并四舍五入取整数 n_i'；

③再计算 $e_i = \dfrac{q_i}{n_i'}$；④取平均值得到 $\overline{e}$ 以及误差 σ_{ei}。

2．由油滴带电荷量数据依次求取差值（或同一油滴改变电荷量，求其差值），再在这一组差值中求取最大公约数近似值 e_0（如果测量的油滴数足够多，可用 $\Delta q_{ij} = q_i - q_j$ 的方法确定 e_0，因为在多次的测定中总可能恰好有 $\Delta q_{ij} = e_0$），然后用 $\overline{e} = \dfrac{\sum_i \Delta q_i}{\sum_i \Delta n_i}$ 或 $\overline{e} = \dfrac{\sum_i \Delta n_i \Delta q_i}{\sum_i (\Delta n_i)^2}$ 求电荷平均值。

3．用图解法进行数据处理。由于电荷的量子化特性，电荷量 q_i 与电荷数 n_i 之间应有关系 $q_i = en_i$，其中 e 为单位电荷。该式在数学上为一直线方程，n 为自变量，q 为变量，e 为斜率，截距为 0。设有 m 个带电油滴，那么油滴对应的数据在 $q-n$ 直角坐标系中为一过原点的直线。如果能在 $q-n$ 直角坐标中找到满足上述关系的这条直线，就可以确定各油滴带电量和 e 值。

具体方法是：在线性坐标系中，沿纵轴标出 q_i 点，并过这些点作平行于横轴的直线；然后沿横轴等间距地标出若干点，并过这些点作平行于纵轴的直线。这样就在 $q-n$ 直角坐标系中形成网格，满足 $q_i = en_i$ 关系的那些点必定在位于网的结点上。在所作的图上用一直尺，由过原点和过距原点最近的一个节点的一条直线 l_0 开始，绕原点上下方慢慢扫过，直到每一条平行线都有一个节点落在直线 l_1 上（由于存在实验误差，实际上应为每一条平行线上都有一个节点落在或接近直线 l_1），画出这条直线并从图上读取对应的 q_i 的量子数 n_i（整数），计算出该线的斜率即为单位电荷的实验值 $e_{测}$，并求百分误差，即

$$百分误差 = \left| \frac{e_{测} - e_{公认}}{e_{公认}} \right| \times 100\%$$

本实验所需常数如表 S1.2 所示。

表 S1.2　实验所需常数

量的名称	符号及量值	备　　注
油滴密度	$\rho = 981\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$	
重力加速度	$g = 9.80\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$	不同地区取值有差异
空气的黏滞系数	$\eta = 1.83 \times 10^{-5}\ \mathrm{kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}}$	
油滴匀速下降的距离	$l = 2.00 \times 10^{-3}\mathrm{m}$	
平行极板距离	$d = 5.00 \times 10^{-3}\mathrm{m}$	
大气压强	$p = 1.03 \times 10^{5}\mathrm{Pa}$	
修正常数	$b = 6.17 \times 10^{-6}\mathrm{m \cdot (cm \cdot Hg)^{-1}}$	
电子电荷公认值*	$e_{公认} = 1.602\ 177\ 33(49) \times 10^{-19}\mathrm{C}$	

*引自 E. R. Cohenancl.B. N. Taylor, J. Res. Natl. Bur. Stand. 92. 85（1987）。

六、思考题

1．考虑空气浮力时，式（S1.9）和式（S1.10）中的 K 值的表达式应为怎样，此时其值为多少？

2．电容器极板不水平时对测量有什么影响？

3．介绍的 3 种数据处理方法，各有什么优缺点？

实验 2　弗兰克–赫兹实验

1914 年，弗兰克（F. Franck）和赫兹（G. Hertz）用低能电子轰击稀薄气体的原子，研究低能电子与原子碰撞前后相互作用和能量传递的过程，发现在充汞的放电管中，透过汞蒸气的电子流随电子的能量显现有规律周期性的变化，能量间隔为 4.9 eV，并拍摄到与能量 4.9 eV 相应的 253.7 nm 的发射光谱线。对此，他们提出了原子中存在“临界电势”的概念，即当电子能量低于与临界电势相应的临界能量时，电子与原子的碰撞是弹性的，而当电子能量达到这一临界能量时，碰撞过程由弹性过程转变为非弹性过程，电子把这份特定的能量转移给原子，使之受激。原子退激时，再以特定频率的光量子形式辐射出来，可以用爱因斯坦于 1905 年提出的光量子假设（光电效应）来说明，即电子损失“临界电势”的概念。电子损失的能量 ΔE 等于光量子能量，即光子频率 ν 与普朗克常数 h 的乘积

$$\Delta E = \frac{1}{2}mv^2 = eU = h\nu \tag{S2.1}$$

由此，他们计算出 $h = 6.59\times10^{-27}\,\mathrm{erg\cdot s}$（$1\,\mathrm{erg} = 10^{-7}\,\mathrm{J}$），这与普朗克于 1901 年发表的常数 $h = 6.55\times10^{-27}\,\mathrm{erg\cdot s}$ 较为符合。弗兰克–赫兹实验用非光学方法证实了原子内部能量是量子化的。这一实验事实成为玻尔于 1913 年发表的原子理论的坚实的实验基础，它是量子理论的一个重要实验。

1920 年，弗兰克及其合作者对原先的装置做了改进，提高了分辨率，测得汞除了 4.9 eV 能级以外的较高激发能级和电离能级，进一步证实了原子内部能量是量子化的。1925 年，弗兰克和赫兹因为这一杰出的贡献共同获得诺贝尔物理学奖。

一、实验目的

1．掌握弗兰克–赫兹实验的原理和方法。

2．通过对气体分子（常用汞原子或氩原子）的（第一）激发电位的测定，证明原子内部的量子化理论，加深对原子内部存在分离能级的理解。

3．了解在研究原子内部能量量子化问题时所使用的基本方法。

二、实验原理

1．玻尔理论

电子绕核做圆周运动时，只在某些特定的轨道上运动，在这些轨道上运动时，虽然有加速度，但不向外辐射能量，每一个轨道对应一个定态，并且每一个定态都与一定的能量相对应。而电子并不永远处于一个轨道上，当它吸收或放出能量时，会在不同轨道间发生跃迁，跃迁前后的能量差满足频率法则，即

$$h\nu = E_n - E_m$$

在正常情况下，原子所处的定态是低能量态，称为基态（E_0）。当原子以某种形式获得能量时，它可由基态跃迁到较高能量的定态，称为激发态，E_1 称为第一激发态。

通常有两种情况可让原子状态发生改变：

① 原子吸收或发射电磁波；

② 用其他粒子碰撞原子而交换能量，即

$$eU_0 = E_2 - E_1 \text{（}U_0\text{ 称为第一激发电势）}$$

2．弗兰克-赫兹实验原理

弗兰克-赫兹（F-H）实验通常使用的碰撞管是充汞的。这是因为汞是单原子分子，是一种易于操纵的物质，常温下是液体，饱和蒸气压很低，加热就可改变它的蒸气压；汞的原子量较大，和电子弹性碰撞时几乎不损失动能；汞的第一激发能级较低（4.9 eV），只需几十伏电压就能观察到多个峰值。当然，除用汞以外，还常用充惰性气体（如氖、氩等）的碰撞管。用这些碰撞管，温度对气压影响不大，并且在常温下就可以进行实验。

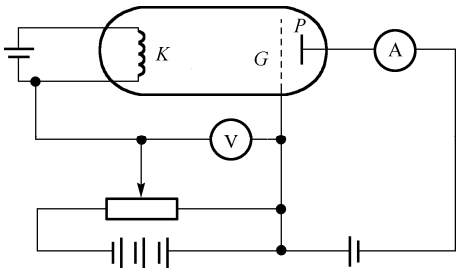


图 S2.1　三极式 F-H 实验原理图

图 S2.1 所示为实验装置示意图，在一充有待测元素原子气体（如汞、氩）的真空管内，电子由热阴极 K 发出，在阴极 K 和栅极 G 之间加正电位 U_{GK} 使电子加速，而在 G 极与接收极 P 之间加反向电压 U_{GP}，当电子通过 KG 空间进入 GP 空间时，如果电子获得的动能 $\left(E_k = \frac{1}{2}mv^2\right)$ 大于 eU_{GP}，就能克服反电场的作用穿过栅极而到达 P 极，成为通过电流计的电流 I_P，I_P 值的大小反映了从阴极最终到达接收极的电子数。

实验时，U_{GK} 从零逐渐增加，同时观察电流计的电流。在 U_{GK} 较低时，由于电子动能 E_k 小于原子的激发能（$E_2 - E_1$），电子在加速过程中虽然不断与气体原子碰撞，但不能激发原子，它们之间只发生弹性碰撞，电子不损失能量。因此，从阴极发出的电子与气态汞原子发生多次碰撞后到达栅极时仍有足够的动能 E_k 克服反向电压 U_{Gp} 的阻碍向板极运动，形成板极电流 I_P，并且 I_P 随 U_{GK} 的增大而增大。

直到加速电压 U_{GK} 等于或稍大于被测元素原子的第一激发电位，这时在栅极附近电子的动能等于或大于原子的第一激发能（$E_2 - E_1$），电子就在此处与原子发生非弹性碰撞，汞原子几乎吸收电子的全部动能，使原子由基态激发到某一激发态，这些电子由于损失了能量，不能克服反向电场 U_{GP} 的作用，即

$$E_k - (E_2 - E_1) < eU_{GP}$$

因此，电子无力到达接收极，所以这时电流 I_P 开始下降。继续增加 U_{GK}，在距栅极某一距离处，电场已达到第一激发电位 U_g 值，于是在该处就发生非弹性碰撞使电子丧失了动能，但是因为加速电场继续作用在电子上，电子将重新获得动能到达栅极，并克服反向电场的作用到达 P 极，所以电流又开始增大。显然，加速电位 U_{GK} 越大，发生第一次非弹性碰撞距阴极越近。例如，当 $U_{GK} = 2U_g$ 时，第一次非弹性碰撞就在 K 极与 G 极之间一半的地方发生，

而在剩下的一半路程中电子重新获得电子跃迁到第一激发态所需的能量，因而就在栅极附近发生第二次非弹性碰撞，从而损失定向运动的速度，同时反向电场阻止电子到达 P 极，电流再度下降。由此可见，随着加速电位 U_{GK} 的增大，电子在阴极到栅极的整个路程上接连多次发生非弹性碰撞而激发其他原子，这样电子到达栅极时所具有的剩余动能，是以原子激发能的大小为上限的。随加速电压 U_{GK} 的增大而做周期性变化，能克服反向电压到达板极的电子数，即板极电流 I_P 就指示出一系列周期性的极大值与极小值。与两个相邻的板极电流的极大值（或极小值）对应的加速电压之间的电位差即为被测原子的第一激发电位。

$$E_2 - E_1 = e(U_{GK}^{n} - U_{GK}^{n-1}) = eU_{\mathrm{g}}$$

汞原子第一激发电位的公认值 $U_{\mathrm{g}} = 4.9\ \mathrm{V}$ 。图 S2.2 所示为汞原子在不同蒸气压下的 $I_P - U_{GK}$ 实验曲线，可见，电流值随加速电压增加而具有周期性极大、极小的变化，各峰值的电压差反映了能级之间的能量差。

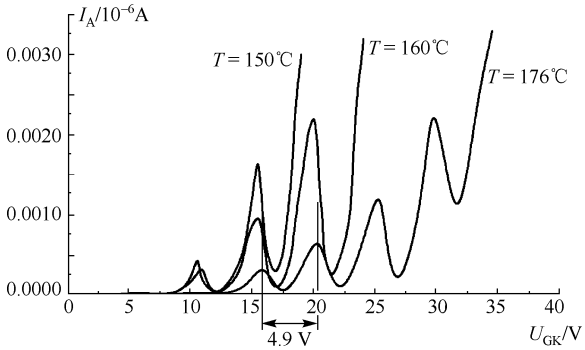


图 S2.2　汞原子的 $I_P - U_{GK}$ 实验曲线

三、实验装置

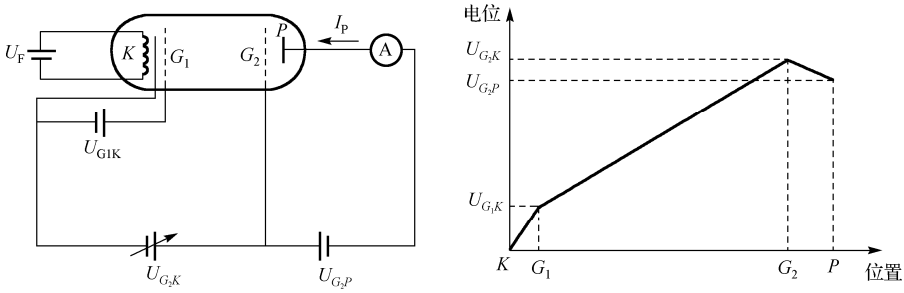
1．实验电路

早期的弗兰克-赫兹实验碰撞管用的是三级式 F-H 管，如图 S2.1 所示，这种管的设备主要包括 F-H 管、控温加热炉和微电流测量放大器。F-H 管灯丝电源开路时为 10 V 交流电压，接入灯丝后可调范围为 1.5～8.0 V，控温加热炉用于控制管子的环境温度，可设置的温度有 90℃、140℃、160℃、180℃、200℃，环境温度在 90℃时用于测量汞原子的电离电位。F-H 管栅极电源提供 0～50 V 的可调直流电源，由电压表读出。反向（拒斥）电压电源产生 GP 空间的反向电场，一般控制在 –4.0～–0.5 V。图 S2.2 所示是用这种三级式 F-H 管测量的汞原子在不同温度下的 $I_P - U_{GK}$ 实验曲线。

用三级式 F-H 管进行实验时，炉温的控制与稳定程度、温度的高低等对实验结果都有较明显的影响。为了消除炉温的影响，通常采用一体式充氩弗兰克-赫兹实验仪。该实验系统无须加热，实验过程中可采用手动与自动的测量方式，极大地方便了实验操作。其中智能型弗兰克-赫兹实验仪提供了计算机接口，可以由电脑自动控制完成弗兰克-赫兹管的伏安特性曲线测量。

另一种是四级式 F-H 管，测量汞原子的第一激发能实验线路如图 S2.3(a)所示，这种管是在三极式 F-H 管的基础上增加了一个栅极 G_1，电路 U_F 为灯丝加热电压，U_{G_1K} 为正向小电压，

U_{G_2K} 为加速电压，U_{G_2P} 为减速电压（拒斥电压），其 F–H 管中电位分布如图 S2.3(b)所示。该管的工作原理是电子由阴极发出，经电场 U_{G_2K} 加速趋向阳极，只要电子能量达到能克服 U_{G_2P} 减速电场所需能量就能穿过栅极到达板极 P 形成电流 I_P，由于管中充有气体原子，电子前进的途中要与原子发生碰撞。如果电子能量小于第一激发能 eU_0，它们之间的碰撞是弹性的，根据弹性碰撞前后系统动量和动能守恒原理不难推导出电子损失的能量极小，电子能如期到达阳极。如果电子能量达到或超过 eU_0，电子与原子将必发生非弹性碰撞，电子把能量 eU_0 传给气体原子，若非弹性碰撞发生在 G_2 附近，损失了能量的电子将无法克服减速场 U_{G_2P} 到达板极。这样，从阴极发出的电子随着 U_{G_2K} 从零开始增加，反向将有电流出现并增加，如果加速到 G_2 栅极的电子获得等于或大于 eU_0 的能量，将出现非弹性碰撞，并出现 I_P 的第一次下降。随着 U_{G_2K} 的增加，电子与原子发生非弹性碰撞的区域向阴极移动，经碰撞损失能量的电子在趋向阳极的途中又得到加速，于是又开始有足够的能量克服 U_{G_2P} 减速电压而到达阳极 P，I_P 随着 U_{G_2K} 增大又开始增大。如果 U_{G_2K} 的增大使那些经历过非弹性碰撞的电子能量又达到 eU_0，则电子又将与原子发生非弹性碰撞造成 I_P 的又一次下降。在 U_{G_2K} 较高的情况下，电子在趋向阳极的途中将与原子发生多次非弹性碰撞。每当 U_{G_2K} 造成的最后一次非弹性碰撞区落在 G_2 栅极附近就会使 I_P – U_{G_2K} 曲线下降，如此反复地出现。图 S2.4 所示为复旦大学生产的 F–H 管所做的汞原子的第一激发能态曲线。



(a) 测量汞原子的第一激发能线路图　　(b) F–H 管的电位分布

图 S2.3　四级式 F–H 管

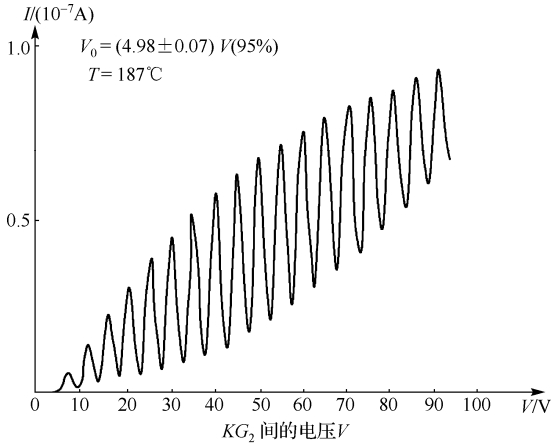


图 S2.4　汞原子的第一激发能态曲线

按图 S2.1 和图 S2.3(a)所示电路测量汞原子的第一激发能时，电子很难有超过 4.9 eV 的能量，所以它只能用于测量汞原子的第一激发能。1920 年，弗兰克对实验装置做了改进，其原理图如图 S2.5 所示。与图 S2.1 和图 S2.3 所示装置相比较，有三方面改进：①在阴极 K 前加了一个极板，用于旁热式加热，使电子能均匀发射。②在阴极 K 附近加了一个栅极 G_1，使 KG_1 的间距小于电子在原子中的平均自由程，让电子在 KG_1 内只加速不碰撞。这样，实验时在 KG_1 间加一个正向小电压，让电子获得初速度后快速从 K 级附近进入到 G_1G_2 区域与原子碰撞，避免了电子在 K 极附近大量堆积而影响后面的电子发射。③在改进电路中，为了提高电子在碰撞区内与汞原子的碰撞频率，使 G_1 与 G_2 间距大于平均自由程，同时还使 G_1 与 G_2 同电位，这样电子便在 G_1G_2 区域里只碰撞不加速。在改进后的碰撞管中，可以使电子在加速区内获得很高的能量，从而可测得汞原子的一系列高激发电位。

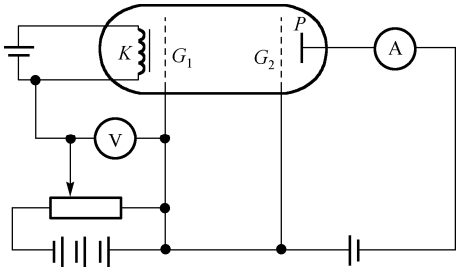


图 S2.5　测量高激发电位的 F-H 实验原理图

2．影响实验的主要因素

（1）接触电位差的影响

F-H 管阴极、栅极和板极往往采用不同的金属材料，因此会产生接触电位差，使真正加到电子上的加速电压不等于 U_{GK}，而是 U_{GK} 与接触电位差的代数和。所以接触电位差的存在会使 I_P-U_{GK} 曲线向右偏移 U_0'。

（2）热电子发射的影响

由于阴极发出的热电子能量服从麦克斯韦统计分布规律，因此 I_P-U_{GK} 曲线中板流的下降不是陡然的，而是在极大、极小值附近出现的“峰”、“谷”有一定宽度。

（3）碰撞几率的影响

由于电子与稀薄原子碰撞有一定几率，即一部分电子与原子发生非弹性碰撞损失能量后，不能克服拒斥电压到达板极，从而造成板极电流下降；而另一部分电子未与原子发生非弹性碰撞，因此能够到达板极形成板极电流，所以板极电流下降不为零，又因加速电压越高电子的能量越大，电子与被测原子的碰撞几率就越小，因此“谷”点电流值随着加速电压的增大而增大。

四、实验内容

1．利用充汞或充氩的弗兰克-赫兹实验仪测量 I_P-U_{GK} 曲线，并由此计算汞或氩的第一激发电位。实验时，先根据实验室提供的设备的各参数（管内蒸气的温度、灯丝电压、控制栅电压、减速电压）测量 I_P-U_{GK} 曲线，并由此计算汞的第一激发电位。也可以改变上述参数，观察与分析它们对 I_P-U_{GK} 曲线的影响（峰位及曲线的形状），根据所用实验装置的具体条件，选定上述各参数的最佳值，然后测得理想的 I_P-U_{GK} 曲线。

2．利用四级式 F-H 碰撞管测量汞原子的较高能级的激发能。

3．测量汞原子的电离电位。

五、实验报告

1．采集数据用计算机绘出 $I_P - U_{GK}$ 曲线。（注意：为了保证曲线图的质量，数据组数应尽量多。）由曲线分析第一个峰的电压是否与原子的第一激发能一致。试说明曲线为什么呈周期性变化，曲线是否要扣除本底，如何扣除？

2．根据 $I_P - U_{GK}$ 曲线，用最小二乘法得出峰位 U_{GK} 与对应的峰位序数 n 之间的关系：$U_{GK} = a + bn$（a 为接触电势差，b 为待测原子的第一激发电位）。

3．如何确定实验中各参数的最佳值？实验时注意事项有哪些？

4*．在测量较高能级的激发电位时，如何确定各参数的最佳值？如何分析测量较高能级的激发电位时所得的 $I_P - U_{GK}$ 曲线，并由此得到较高激发态的激发能？

5*．简述如何确定测量电离能的实验条件，并计算此时的电子平均自由程。

注：带“*”的为可选内容。

六、思考题

1．玻尔原子结构理论的主要内容是什么？

2．在 F-H 管内为什么要在板极和栅极之间加反向拒斥电压？

3．F-H 管的 $I_P - U_{GK}$ 曲线上第一个峰的位置，是否对应于被测原子的第一激发电位？为什么？

4．为什么电流 I_P 不会降到零？试绘出 $I_P - U_{GK}$ 理想曲线。

实验3　塞 曼 效 应

1896 年，荷兰物理学家塞曼（P. Zeeman）发现，当把光源放在足够强的磁场中时，原来的一条光谱线分裂成几条光谱线，分裂的谱线成分是偏振的，分裂的条数随能级的类别不同而不同，这一现象称为塞曼效应。

洛伦兹（H. A. Lorentz）根据经典电子论解释了谱线分裂成 3 条且裂距按波数计算正好等于一个洛伦兹单位的正常塞曼效应。而大多数谱线的塞曼分裂的谱线多于 3 条，谱线的裂距可以大于也可以小于一个洛伦兹单位，称这类现象为反常塞曼效应。

塞曼效应是 19 世纪末至 20 世纪初实验物理学中最重要的成就之一。塞曼效应的发现证明了能级分裂是电子的轨道运动磁矩与自旋相互作用的结果，也为直接证明能级空间量子化提供了实验依据，对推动量子理论的发展起到了重要作用。直到今日，塞曼效应仍是研究原子能级结构的重要方法之一。塞曼和洛伦兹因此项研究成果在 1902 年共同获得了诺贝尔物理学奖。

一、实验目的

1．了解法布里–珀罗（Fabry–Perot）标准具（简称 F–P 标准具）的工作原理，学习 F–P 标准具的调节，并掌握用 F–P 标准具观测塞曼效应的方法。

2．观察汞的 546.1 nm 谱线的塞曼分裂现象及其偏振状态。

3．测量塞曼分裂的裂距，计算电子荷质比（e/m_e）的值以及波长差 $\Delta\lambda = \lambda_k - \lambda_{k-1}$。

二、实验原理

1．外加磁场对原子能级的作用

原子磁矩 $\boldsymbol{\mu}_J$ 由电子运动的轨道磁矩和自旋磁矩合成，它与原子总角动量 $\boldsymbol{P}_J$ 大小的关系为

$$\boldsymbol{\mu}_J = geP_J / (2m_e) \tag{S3.1}$$

将具有磁矩 $\boldsymbol{\mu}_J$ 的原子置于外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，$\boldsymbol{\mu}_J$ 将受到力矩 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{\mu}_J \times \boldsymbol{B}$ 作用，该力矩使 $\boldsymbol{P}_J$ 绕 $\boldsymbol{B}$ 旋进而引起的附加能量 ΔE 为

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_J B\cos\alpha \tag{S3.2}$$

这一附加能量不仅与磁矩的大小有关，还与磁矩相对于外磁场的取向有关，这一结论在量子力学中也是成立的。式（S3.1）中 g 为郎德（Lande）因子，它表征原子总磁矩与总角动量的关系，并决定了能级在磁场中分裂的大小。对于 L–S 耦合，其 g 因子的表达式为

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{S3.3}$$

式中，J、L 和 S 分别表示总角动量量子数、轨道量子数和自旋量子数。

由于 $\boldsymbol{\mu}_J$ 或 $\boldsymbol{P}_J$ 在磁场中是量子化的，$\boldsymbol{P}_J$ 是原子的总角动量，$\boldsymbol{P}_J$ 在磁场方向的分量 $P_J\cos\beta$（β 与 α 互为补角）只能取 $\hbar$ 的整数倍，即

$$P_J \cos\beta = m\hbar \tag{S3.4}$$

式中，m 为磁量子数，其取值为 $-J,-(J-1),\cdots,J-1,J$ 共 $2J+1$ 个数值，所以附加能量式（S3.2）可写成

$$\Delta E = mg\frac{eh}{4\pi m_e}B = mg\mu_B B \tag{S3.5}$$

式中，$\mu_B = \dfrac{he}{4\pi m_e}$ 为玻尔磁子。由此可见，ΔE 有 $2J+1$ 个不同的值，因此，无磁场时的一个原子能级在磁场中的分裂层数为 $2J+1$，每层能级相对于原来能级移动为

$$\Delta E = mg\frac{he}{4\pi m_e}B = mg\mu_B B$$

设未加磁场时，原子由能级 E_2 跃迁到 E_1 时发射的光谱谱线的频率为 ν，且满足 $h\nu = E_2 - E_1$。加上磁场 $\boldsymbol{B}$ 后，能级 E_2 和 E_1 在磁场中都发生分裂，形成新的光谱频率，即

$$\begin{aligned} h\nu' &= (E_2+\Delta E_2)-(E_1+\Delta E_1) = (E_2-E_1)+(\Delta E_2-\Delta E_1) \\ &= h\nu + (m_2g_2 - m_1g_1)\mu_B B \end{aligned}$$

整理得

$$h\nu' - h\nu = (m_2g_2 - m_1g_1)\mu_B B \tag{S3.6}$$

所以分裂后的谱线和原谱线之间的波数差为

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda} = (m_2g_2 - m_1g_1)\frac{Be}{4\pi m_e c} = (m_2g_2 - m_1g_1)L \tag{S3.7}$$

式中，$L = \dfrac{Be}{4\pi m_e c} = 0.467B$，称为洛伦兹单位，$B$ 的单位为 T（特斯拉），L 的单位为 cm^{-1}。

2．塞曼跃迁的选择定则

塞曼效应能级跃迁遵从的选择定则为：$\Delta m = 0,\pm1$（当 $\Delta J = 0$ 时，$m_2 = 0 \to m_1 = 0$ 的跃迁不存在）。

对于 $\Delta m = 0$，产生振动方向平行于磁场的线偏振光，称为 π 线，可在垂直于磁场方向观察到，沿平行于磁场的方向观察时，光强为零。

对于 $\Delta m = \pm1$，沿垂直方向观察时，可看到振动方向垂直于磁场方向的线偏振光，称为 σ 线。当沿平行于磁场的方向观察时，σ 线呈圆偏振态；当沿磁场方向观察时，$\Delta m = 1$ 为右旋圆偏振光，$\Delta m = -1$ 为左旋偏振光。

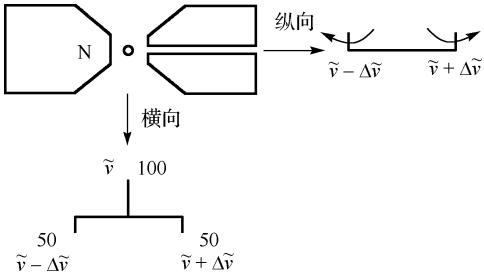


图 S3.1　塞曼能级的横向/纵向分裂图

3．正常塞曼效应和反常塞曼效应

把那些谱线分裂为 3 条，且裂距按波数计算正好等于一个洛伦兹单位[$L = eB/(4\pi m_e c)$]的现象称为正常塞曼效应。如图 S3.1 所示，当光源在磁场 B 的作用下，垂直于磁场方向[$K \perp B$（横向）]观察时，原来波数为 $\tilde{\nu}$ 的一条谱线将分裂成波数为 $\tilde{\nu}+\Delta\tilde{\nu}$、$\tilde{\nu}$、$\tilde{\nu}-\Delta\tilde{\nu}$ 三条偏振化的分谱线。按偏振定则，原

波数为$\tilde{\nu}$的谱线，电矢量的振动方向平行于磁场方向（π成分），图中向上画一条竖线，设该谱线的强度为 100。分裂的两条谱线$\tilde{\nu}\pm\Delta\tilde{\nu}$的电矢量振动方向却垂直于磁场（$\sigma$成分），向下画两条竖线，由于这两条谱线的相对强度皆为 50，则画成竖线长度为 100 的一半。而且这两条谱线与原谱线的波数差$\Delta\tilde{\nu}=L$，恰为一个洛伦兹单位。

当平行于磁场方向[$K/\!/B$（纵向）]观察时，原来波数为$\tilde{\nu}$的谱线不存在了，只剩下$\tilde{\nu}+\Delta\tilde{\nu}$两条左右旋偏振化的谱线。

反常塞曼效应（谱线的裂距可以大于也可以小于一个洛伦兹单位，或谱线分裂不为 3 条）所分裂的图像比较复杂。本实验所用的光源为汞灯，从滤光片中滤出的绿色光，波长为 546.1 nm，该谱线是 6s7s$(^3S_1)\rightarrow$6s6p$(^3P_2)$跃迁所产生的，它的塞曼效应如图 S3.2（横向）和图 S3.3（纵向）所示。

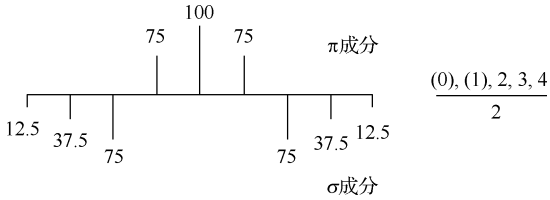


图 S3.2　横向塞曼效应图[从滤光片中滤出的绿色光，波长 546.1 nm，该谱线是 6s7s（$^3S_1$）→6s6p（$^3P_2$）跃迁所产生的]

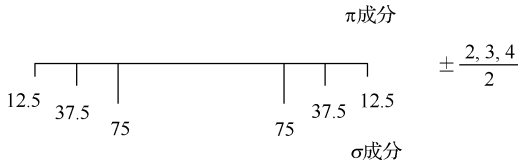


图 S3.3　原来在横向中的 π 成分的 3 条谱线不存在了，只剩下σ 成分的 6 条谱线

在横向时，π 成分除原谱线$\tilde{\nu}$外，还分裂出两条分谱线，向上画两条竖线，其裂距为正常塞曼效应的 1/2，即 ±(1/2)L，各线的相对强度为 75、100、75。σ成分为 6 条，其裂距为 ±(2, 3, 4)L/2，各线的相对强度为 75、37.5、12.5。由于 π 成分与 σ成分的偏振方向相互垂直，可用偏振片的不同方向来区分两种成分。

在纵向时，如图 S3.3 所示，原来在横向中的π成分的 3 条线都不存在了，只剩下σ 成分的 6 条谱线，并且皆为左、右旋的圆偏振光。当左、右旋圆偏振光通过 l/4 波片后变为相互垂直的线偏振光，再用偏振片来区分左、右旋圆偏振光。

4．Hg（546.1 nm 谱线）塞曼效应的理论分析

Hg（546.1 nm 谱线）是由 6s7s$(^3S_1)\rightarrow$6s6p$(^3P_2)$能级跃迁产生的。对 L–S 耦合有

$$g=1+\frac{J(J+1)-L(L+1)+S(S+1)}{2J(J+1)}$$

量子数分布如表 S3.1 所示。

表 S3.1　*L-S* 耦合的量子数分布表

	L	*S*	*J*	*g*	*m*	*mg*
$^3S_1$	0	1	1	2	0，±1	0，±2
$^3P_2$	1	1	2	3/2	0，±1，±2	0，± 3/2，±3

能级图如图 S3.4 所示。

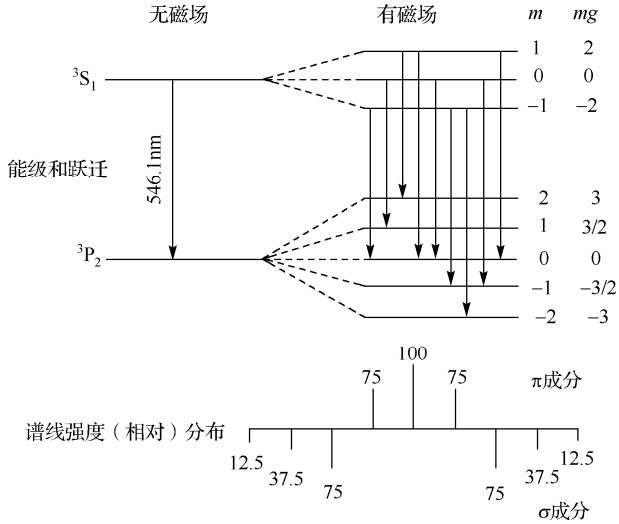


图 S3.4　汞的（546.1 nm 谱线）塞曼分裂能级图

5．法布里-珀罗（F-P）标准具工作原理

（1）法布里-珀罗（F-P）标准具介绍

这一光学仪器是因法布里-珀罗于 1897 年首先制造和使用而得名的，它是高分辨仪器中应用最广的一种。F-P 标准具由平行放置的两块平面玻璃或石英板组成，在两板相对的平面上镀有较高反射率的薄膜，为消除两平板背面反射光的干涉，每块板都做成楔形。两平行的镀膜平面中间夹有一个间隔圈，用热胀系数很小的石英或铟钢精加工而成，用以保证两块平面玻璃之间的间距不变。玻璃板上带有三个螺丝，可精确调节两玻璃板内表面之间的平行度。

自扩展光源 S 上任一点发出的单色光，射到标准具板的平行平面上，经过 M_1 和 M_2 表面的多次反射和透射，分别形成一系列相互平行的反射光束 1、2、3、4…和透射光束 1′、2′、3′、4′…在透射的各光束中，相邻两光束的光程差为 $\Delta x = 2nd\cos\theta$，如图 S3.5 所示。

这一系列平行并有确定光程差的光束在无穷远处或透镜的焦平面上形成干涉像。当光程差为波长的整数倍时产生干涉极大值。一般情况下，标准具反射膜之间是空气介质，$n \approx 1$，因此，干涉极大值为

$$2d\cos\theta = K\lambda \tag{S3.8}$$

式中，K 为整数，称为干涉级。由于标准具的间隔 d 是固定的，在波长 λ 不变的条件下，不同的干涉级对应不同的入射角 θ，因此，在使用扩展光源时，F-P 标准具产生等倾干涉，其干涉条纹是一组同心圆环，如图 S3.6 所示。中心处 $\theta = 0$，$\cos\theta = 1$，干涉级 K 最大，$K_{\max} = 2d/\lambda$。其他同心圆亮环依次为 $K-1$ 级，$K-2$ 级等。

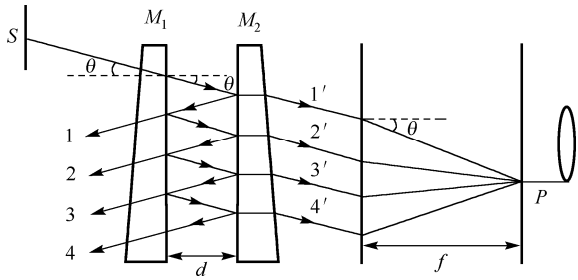


图 S3.5　标准具光路图

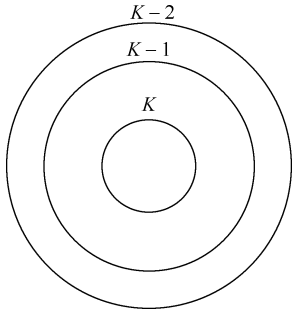


图 S3.6　等倾干涉花纹

（2）F–P 标准具的两个特征参量

① 自由光谱范围：

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2d} \approx \frac{\lambda^2}{2d}$$

它表明在给定间隔圈厚度 d 的 F–P 标准具中，若入射光的波长为 $\lambda \sim (\lambda + \Delta\lambda)$，所产生的干涉圆环不重叠，若被研究的谱线波长差大于自由光谱范围，两套花纹之间就要发生重叠或错级，给分析辨认带来困难。因此，在使用 F–P 标准具时，应根据被研究对象的光谱波长范围来确定间隔圈的厚度。

② 分辨本领：

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = KF$$

式中，K 为干涉级数，F 为 F–P 标准具的精细常数（精细度），表示在相邻两个干涉级之间能够分辨的最大条纹数，它依赖于平板内表面反射膜的反射率 R，具体表示为

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$$

可见，反射率越高，精细度越高，仪器能够分辨的条纹数就越多。

（3）用 F–P 标准具测量塞曼分裂谱线波长差的方法

应用 F–P 标准具测量各分裂谱线的波长或波长差是通过测量干涉环的直径来实现的。如图 S3.5 所示，用透镜把 F–P 标准具的干涉圆环成像在焦平面上，出射角为 θ 的圆环的直径 D 与透镜焦距 f 之间的关系为

$$\tan\theta = \frac{D}{2}\cdot\frac{1}{f} \tag{S3.9}$$

对于近中心的圆环，θ 很小，可认为 $\theta \approx \sin\theta \approx \tan\theta$，而 $\cos\theta = 1 - 2\sin^2\frac{\theta}{2} \approx 1 - \frac{\theta^2}{2} = 1 - \frac{D^2}{8f^2}$，代入式（S3.8）得

$$2d\cos\theta = 2d\left(1 - \frac{D^2}{8f^2}\right) = K\lambda \tag{S3.10}$$

由上式可推得，同一波长 λ 相邻两级 K 和（$K-1$）的圆环直径的平方差为

$$\Delta D^2 = D_{K-1}^2 - D_K^2 = \frac{4f^2\lambda}{d} \tag{S3.11}$$

设波长 λ_1 和 λ_2 的第 K 级干涉圆环的直径分别为 D_1 和 D_2，由以上两式得

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \frac{d}{4f^2K}(D_2^2 - D_1^2) = \left(\frac{D_2^2 - D_1^2}{D_{K-1}^2 - D_K^2}\right)\frac{\lambda}{K} \tag{S3.12}$$

将 $K = \dfrac{2d}{\lambda}$（在中心圆环附近，θ 很小，$\cos\theta \approx 1$）代入式（S3.12），得

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d}\left(\frac{D_2^2 - D_1^2}{D_{K-1}^2 - D_K^2}\right) \tag{S3.13}$$

（4）用塞曼分裂计算荷质比

对于正常塞曼效应，分裂的波数差为 $\Delta\tilde{\nu} = L = \dfrac{eB}{4\pi m_e c}$，于是有

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d}\left(\frac{D_2^2 - D_1^2}{D_{K-1}^2 - D_K^2}\right) \rightarrow \Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2d}\left(\frac{D_2^2 - D_1^2}{D_{K-1}^2 - D_K^2}\right)$$

所以

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2\pi c}{dB}\left(\frac{D_2^2 - D_1^2}{D_{K-1}^2 - D_K^2}\right) \tag{S3.14}$$

对于反常塞曼效应，分裂后相邻谱线的波数差是洛伦兹单位 L 的某一倍数，注意到这一点，用同样的方法也可计算电子荷质比。

三、实验装置

现在的塞曼效应实验系统多是在传统的塞曼效应实验仪的基础上结合CCD图像采集和计算机图像程序处理技术而改进的实验系统，实验装置如图 S3.7 所示。系统中各组成部分简介如下：

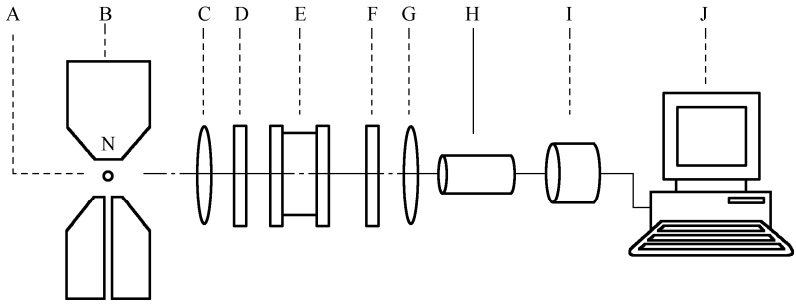


图 S3.7　实验装置示意图

A——笔形汞灯，为实验所用的光源。

B——电磁铁，是在圆形的铁芯上绕有两组线圈，用配套稳流源供电，电流与磁场的关系可用高斯计进行测量。

C——会聚透镜，使通过标准具的光强增强。

D——标准具滤色片，其作用是只允许 546.1 nm 的绿光通过，滤掉汞原子发出的其他谱线，从而得到单色光。

E——F-P 标准具，由两块平行的光学玻璃（或石英）板中间夹有一个热胀系数很小的石英（或铟钢）间隔圈组成。两玻璃板表面磨成光学平面，并且内表面精确平行，间隔圈的厚度起伏小于 $\lambda/20$。内表面镀有 ZnS-MgF 多层介质高反射膜，使波长为 546.1 nm 的入射光多次反射获得多光束干涉，从而具有极高的分辨率。为了消除两平板的内、外表面反射光产生的干涉条纹的重叠，特别使外表面与内表面加工成 1/6 度左右的夹角。非固定式的标准具，还可更换不同厚度的间隔圈，用三个螺丝调节玻璃上三点压力，来达到精确的平行。

F——偏振片，在垂直于磁场方向观察时用以鉴别 π 成分和 σ 成分。

G——1/4 波片，在观察圆偏振光时用来把圆偏振光变为线偏振光。

H——望远镜，可将干涉图样放大，并用它观察干涉图样。

I——CCD 摄像头，将其转换为电信号“图像”，由荧光屏显示，因为 CCD 是对弱光极为敏感的光放大器件，故荧屏上呈现明亮、清晰的 F-P 干涉图像。

J——计算机，处理采集的图像并进行数据计算。

四、实验内容

1．调节光学系统及 F-P 标准具，观察汞的 546.1 nm 谱线的塞曼分裂谱（可根据实验仪器的条件分别观察横向塞曼效应和纵向塞曼效应），并通过偏振片观察分裂谱线的偏振成分。

2．用计算机采集观察到的塞曼分裂图。

3．通过对塞曼分裂图的分析，用相应软件计算塞曼分裂的裂距、电子荷质比 e/m 的值、波长差 $\Delta\lambda=\lambda_k-\lambda_{k-1}$。

五、实验报告

1．根据塞曼效应理论，分析汞的 546.1 nm（$6s7s^3S_1 \rightarrow 6s6p(^3P_2)$）谱线的塞曼分裂情况。

2．绘出汞的 546.1 nm（$6s7s(^3S_1) \rightarrow 6s6p(^3P_2)$）谱线的塞曼分裂能级图及谱线的裂距、偏振状态图。

3．由测量值计算塞曼分裂间隔 $\Delta\tilde{\nu}$、电子荷质比 e/m_e、波长差 $\Delta\lambda=\lambda_k-\lambda_{k-1}$。

六、思考题

1．何谓正常塞曼效应？何谓反常塞曼效应？

2．实验光路中各个光学器件的作用是什么？

3．什么叫 π 成分、σ 成分？其相对强度怎样？在本实验中哪几条是 π 线？哪几条是 σ 线？

4．为何只测量横效应的 π 成分，就能保证 e/m_e 的正确测量？

5．如何判断 F-P 标准具已调好？

实验 4　微波电子自旋共振实验

1944 年，前苏联物理学家柴伏依斯基发现顺磁盐在射频场中电子自旋共振现象，次年又在微波场中观察到更清晰的共振峰。

电子自旋共振（EPR）又称电子顺磁共振（ESR）。因为物质的顺磁性主要来自电子自旋，因而对具有未成对电子的化合物，如自由基（仅具有一个未成对电子）、双基或多基、过渡金属离子、稀土离子以及固体中存在局部缺陷等物质在射频波段或微波波段可获得共振吸收谱。电子自旋共振实验现在已成为对物质微观结构及运动状态进行分析研究和探索的一种实验技术，也是测量物质中未成对电子的唯一直接方法，它有极高的灵敏度，测量时对样品没有破坏作用。

电子自旋共振波谱仪通常分为低频调场视频检波、高频调场（高频小调场与低频大调场并用）、外差式、调频调场等方式。高频调场与外差式为高灵敏度的分析仪器，但结构和操作复杂，低频调场视频检波的灵敏度低一点，但结构简单。

一、实验目的

（1）了解电子自旋共振波谱仪的基本实验装置，学习调试电子自旋共振动谱议；

（2）观察共振吸收信号和色散信号，测定标准样品 DPPH 的 g 因子、饱和特性和横向弛豫时间，并分析其线型。

二、实验原理

1．电子自旋共振原理

由原子物理理论可知，具有未成对电子的物质（如具有奇数个电子的原子和分子，内电子壳层未被填满的离子），其电子自旋磁矩 μ_s 与自旋角动量 $\hbar s$ 存在如下关系：

$$\mu_s = \gamma \hbar s = -g\mu_{\mathrm{B}} s \qquad \text{（S4.1）}$$

式中，γ 为旋磁比；$\mu_{\mathrm{B}} = e\hbar/2m_e = 9.274\times10^{-24}\ \mathrm{J\cdot T^{-1}}$ 为玻尔磁子；g 是一个没有量纲的因子，称为朗德因子。

当该物质置于恒定外磁场 B 中时，由于电子具有自旋 s，其对应的电子自旋磁矩与外加磁场相互作用导致电子基态塞曼能级分裂，即由于电子磁矩 μ_s 在空间取向的量子化，磁矩与外磁场 B 的相互作用不连续，其附加能量为

$$E = -\mu_s \cdot B = mg\mu_{\mathrm{B}} B \qquad \text{（S4.2）}$$

式中，m 为自旋磁量子数，取 $(2s+1)$ 个值，对于电子 $s=1/2$，则 $m=\pm1/2$，能级分裂为二，如图 S4.1 所示。相邻能级间隔相等，为

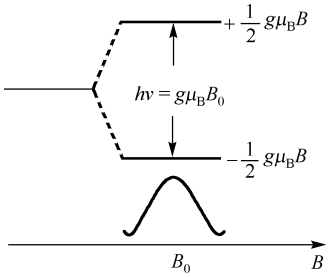


图 S4.1　电子塞曼能级分裂与共振信号

$$\Delta E=\frac{1}{2}g\mu_{\mathrm{B}}B-\left(-\frac{1}{2}g\mu_{\mathrm{B}}B\right)=g\mu_{\mathrm{B}}B \tag{S4.3}$$

根据磁共振原理，如果在垂直于外恒定磁场方向施加一个频率为 $\nu=g\mu_{\mathrm{B}}B_0/\hbar$ 的交变横向电磁波（微波）B_0，使微波的能量子 $h\nu$ 恰好等于相邻两个塞曼能级差，则处在低能级的电子将吸收微波能量从低能级跃迁到高能级，这就是电子顺磁共振现象，即当满足共振条件

$$h\nu=\Delta E=g\mu_{\mathrm{B}}B \tag{S4.4}$$

时，未成对电子会在塞曼能级之间跃迁，跃迁的选择定则是电子自旋在静磁场方向的磁量子数变化 $\Delta m_s=\pm1$，正号和负号分别对应于电子吸收和发射一个 $h\nu$ 量子能量，而从低能级激发到高能级或由高能级跃迁到低能级。

共振吸收还必须满足另一个必要条件，即在平衡条件态下，低能级上的粒子数 N_1 略多于高能级上的粒子数 N_2。因为这时它们的跃迁概率是相等的，热平衡时电子遵循玻尔兹曼统计分布

$$\frac{N_2}{N_1}=\exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right)=\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{S4.5}$$

式中，k 是玻尔兹曼常数，$k=1.380\ 65\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$；$T$ 是热力学温度。将式（S4.3）代入式（S4.5）得到

$$\frac{N_2}{N_1}=\exp\left(-\frac{g\mu_{\mathrm{B}}B}{kT}\right) \tag{S4.6}$$

一般 $g\mu_{\mathrm{B}}B$ 比 kT 小几个数量级，故可将上式展开得到

$$\frac{N_2}{N_1}\approx1-\frac{g\mu_{\mathrm{B}}B}{kT}=1-\frac{h\nu}{kT} \tag{S4.7}$$

在室温（$T=300\ \mathrm{K}$）下，$E_2-E_1\ll kT$，当频率 $\nu\approx10^{10}\,\mathrm{Hz}$ 时，$\frac{N_2}{N_1}\approx0.998$。正是这一微弱的上下能级粒子数之差提供了观测电子顺磁共振现象的可能性。

由此可见，共振时有较多的电子处于较低的能级 E_1 上，这时吸收跃迁（$E_1\to E_2$）占优势。共振的统计结果是较低能级 E_1 上的电子从电磁波中吸收能量跃迁到电子较少的高能级 E_2 上，如图 S4.1 所示，图下方给出了吸收信号。然而随时间的推移及 $E_2\to E_1$ 过程的充分进行，势必使 N_1 与 N_2 之差减少，甚至可能反转，于是吸收效应会减少甚至停止。但实际上，对于大量原子或离子的顺磁体系，自旋–自旋磁矩之间随时都在相互作用而交换能量，同时自旋磁矩又与周围的其他晶体（自旋–晶格之间）相互作用而交换能量，这使处于高能态的电子自旋有机会把它的能量传递出去而回到低能态，我们把这个过程称为弛豫过程，正是弛豫作用的存在，才维持着连续不断的磁共振吸收效应。显然，如果弛豫过程很慢，共振吸收就有可能因粒子数反转而不能进行，即共振吸收达到饱和。

弛豫过程所需的时间称为弛豫时间 τ，理论证明

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{2t_1}+\frac{1}{t_2} \tag{S4.8}$$

式中，t_1 为“自旋–晶格”弛豫时间，t_2 为“自旋–自旋”弛豫时间。

对于洛伦兹线型可用下式估算：

$$t_2 = \frac{1}{\gamma \Delta B} = \frac{h}{g\mu_{\mathrm{B}}\Delta B} \tag{S4.9}$$

式中，ΔB 为共振线宽。

由式（S4.4）可知，满足共振条件有两种方法：①固定频率 ν，改变磁场 B，这种方法称为扫场法；②固定磁场 B，改变频率 ν，这种方法称为扫频法。二者效果虽然一样，但由于共振吸收信号很微弱，在宽频率范围内进行调试寻找信号、进行放大、检波等一系列工作安排都较复杂，所以一般多用固定频率而使磁场以低频扫描变化来实现共振。本实验用扫场法，即低频调场检波方式。

2．布洛赫方程

（1）方程的形式

对于一个宏观自旋体系，布洛赫考虑外部磁场 B（为 z 方向的外部恒定磁场）以及弛豫两者独立对单位体积内磁化强度 M 的影响，导出描述磁化强度运动的布洛赫方程，其分量形式为

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} &= \gamma(B\times M)_z - \frac{M_z - M_z^0}{t_1} \\
\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} &= \gamma(B\times M)_x - \frac{M_x - 0}{t_2} \\
\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} &= \gamma(B\times M)_y - \frac{M_y - 0}{t_2}
\end{aligned} \tag{S4.10}$$

式中，B 为 z 方向的外部恒定磁场 B_z 和与其垂直的交变横向磁场 $2B_0\cos\omega t$ 之和，γ 为旋磁比，M_z^0 为沿 z 方向磁化强度的热平衡值。所谓弛豫是体系受外界电磁波扰动后由不平衡态恢复到平衡态的过程，而弛豫时间则表征共振吸收后自旋体系返回基态所需的特征时间，由于 t_1 和 t_2 分别代表磁化强度的纵向分量 M_z 和横向分量 M_{xy} 返回热平衡所需的弛豫时间，所以 t_1 和 t_2 分别称为纵向和横向弛豫时间。纵向弛豫起因于自旋体系与它所依附的晶格之间以非辐射形式交换的能量，所以 t_1 又称为自旋–晶格弛豫时间，它与体系的温度密切相关；横向弛豫则是由于体系内部自旋–自旋之间交换能量，所以 t_2 为自旋–自旋弛豫时间，它与自旋离子浓度密切相关，其值可用式（S4.9）近似计算。

（2）布洛赫方程的稳态解

在磁场变化较慢或频率较低，扫过共振峰宽的时间比 t_1 和 t_2 长得多的“慢通过”条件下，磁化强度可看作不随时间变化，由此可得到布洛赫方程的稳态解，从而由下式把微观的共振吸收与样品的宏观磁化率 χ 的实数分量 χ' 与虚数分量 χ'' 联系起来：

$$\begin{aligned}
\chi' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 \frac{t_2^2(\omega_0-\omega)}{1+(\omega_0-\omega)^2 t_2^2 + \gamma^2 B_1^2 t_1 t_2} \\
\chi'' &= \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 \frac{t_2}{1+(\omega_0-\omega)^2 t_2^2 + \gamma^2 B_1^2 t_1 t_2}
\end{aligned} \tag{S4.11}$$

式中，B_1 是圆频率为 ω 的横向磁场强度；$\chi_0 = M_x^0 / B_z$ 为样品在恒定外磁场 B_z 中的静态磁化率；χ' 因与横向磁场（M_{xy}）同相位的色散信号 u 相联系，故称为色散磁化率；χ'' 与相位上

滞后横向磁场（M_{xy}）90°的吸收信号 ν 相联系，因此称为吸收磁化率。χ' 和 χ'' 随 B_z 和 ω 的变化关系如图 S4.2 所示。

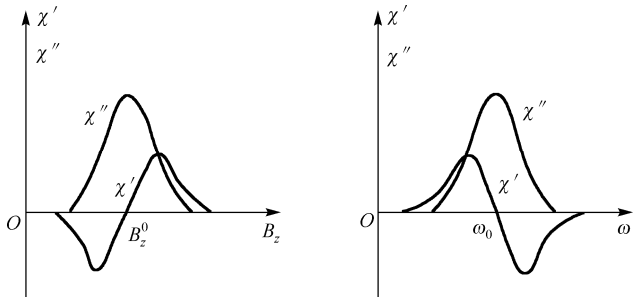


图 S4.2　χ'、χ'' 随 B_z 与 ω 的变化

3．弛豫过程

共振时谱线的线宽、线性饱和均与自旋体系的弛豫机制有关，线宽取决于体系内各种弛豫相互作用的强度，而线型则取决于这些相互作用的类型，饱和现象则是由于体系内自旋–晶格相互作用强弱所致，因此，分析这些波谱特性有助于研究弛豫相互作用的性质和强弱，并可测定 t_1 和 t_2。

根据共振条件，电子自旋共振谱线应是一条无限窄的谱线，但由于存在弛豫过程，实际测得的谱线总有一定的宽度和形状（线型）。典型的线型有两种：洛伦兹型和高斯型。对于未经微分的吸收曲线，前者上部很陡而底部较宽，后者上部较平坦而底部较窄，对于微分后的吸收曲线，线型可用峰两侧曲线最大斜率比 $B/A=B'/A'$ 来判定。如图 S4.3 所示，洛伦兹型和高斯型的斜率比分别为 4 和 2.2。溶液中低分子量的自由基，由于所有自由基均共振于同一磁场，属于均匀展宽，故通常为洛伦兹型。而生物体系中由于各顺磁离子共振于有差异的不同磁场中，属于不均匀展宽，高斯型更为普遍。线宽有两种表示方法，对吸收曲线用其半高的宽度（FWHM）来表示；而对微分曲线则用其峰–峰距（即吸收曲线两侧斜率最大值之间的距离）来表示。

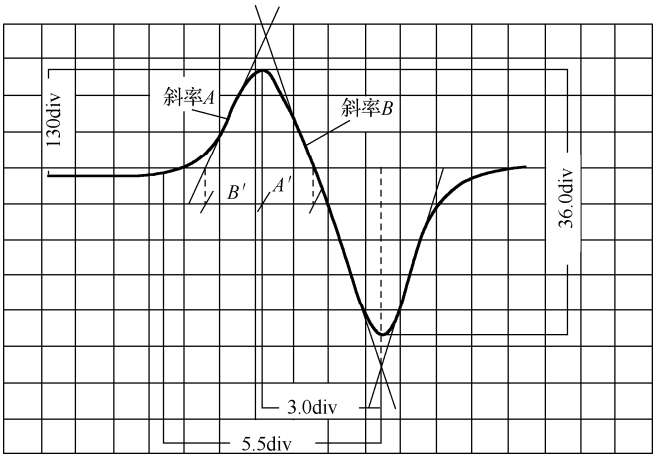


图 S4.3　微分线斜率判定线型

导致谱线展宽的因素有弛豫展宽（固有展宽）、饱和展宽和仪器展宽等，其中弛豫展宽有自旋–晶格弛豫展宽和自旋–自旋弛豫展宽两种，弛豫相互作用越强则相应的弛豫越短，弛豫展宽越严重。

三、实验装置

电子顺磁共振波谱仪实验装置示意图如图 S4.4 所示。仪器主要由微波固态源、晶体检波器、谐振腔、频率计、电磁铁、示波器，以及高斯计、游标卡尺（图中未标出）等构成。其中谐振腔是主体，样品放在谐振腔中，它把微波磁场集中在腔内样品处，使其在外磁场作用下产生共振吸收，一般腔的品质因素 Q 值要求高，能储存能量较大的微波场。本实验选用 TE_{10P} 波型的矩形谐振腔，其优点是体积小，宜于放在较小的电磁铁磁隙内，改善了磁场的均匀性；缺点是固有品质因数较低（约为 1000）。

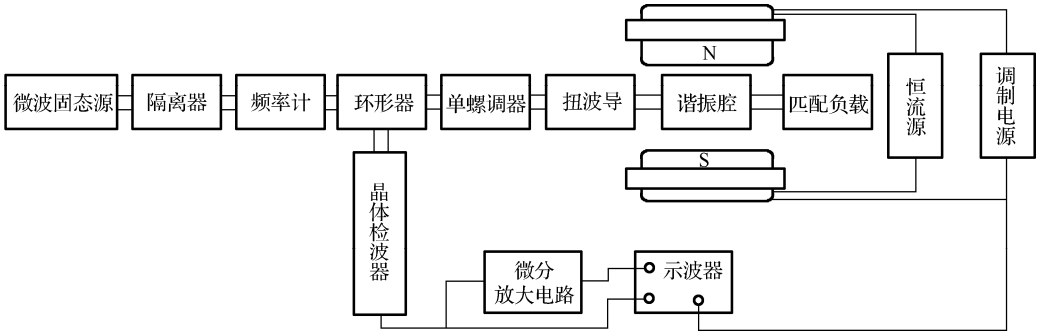


图 S4.4　实验装置示意图

微波固态源：常用的微波振荡器有两种，一种是反射式速调管振荡器，另一种是耿氏（Gunn）二极管振荡器，也称为体效应二极管振荡器，或者称为固态源。本实验用微波固态源，工作电压和电容电压应由零升到预定的工作范围；关机时应先将电源电压降到零然后关机。（实验所用耿氏二极管工作电压为 10 V，电流为 150 mA；变容器二极管工作电压为 2～5 V。）

微波固态源由体效应管矩形波导谐振腔提供交变的横向电磁波 B_0，它的振荡频率可通过改变变容器的偏压进行调谐，也可用螺丝钉在外部进行机械调谐。

电磁铁用来产生电子能级劈裂的稳恒磁场，由稳恒源供电，本实验所用电磁铁为 ϕ150 mm，稳恒源的稳定度大于1×10^{-4}，可提供 0～1.0 T 的均匀磁场。

隔离器将微波源产生的微波经隔离去耦，阻断微波传输回路中的反射波进入微波源，输出频率稳定的微波信号。

频率计用于测定微波频率。

单螺调器的插入深度及插入位置改变时，可以改变微波信号的振幅及相位，因此调节它可使后面的微波部件调配成匹配，有时也与匹配负载一起调配。

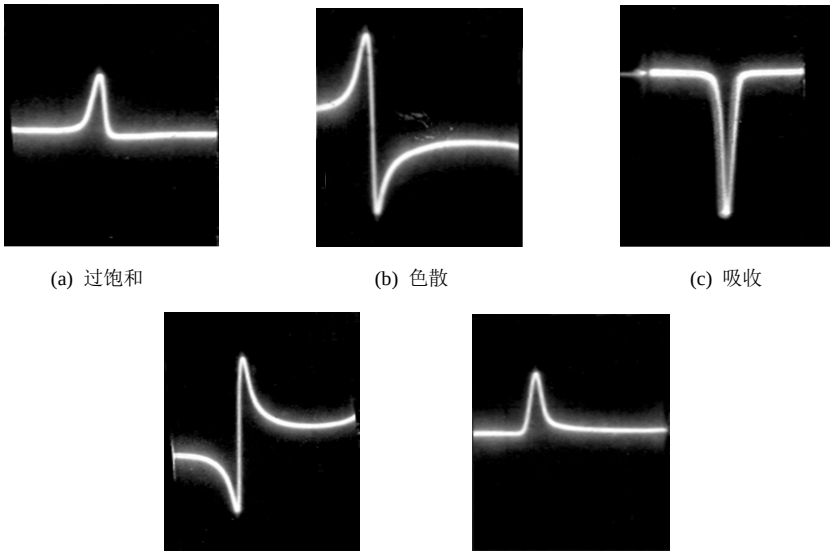
环形器把样品谐振腔的反射信号（共振吸收信号）传输到晶体检波器，接到示波器的 y 轴（一般分两路：一路接 y_1 轴，另一路经微分和放大后接入示波器的 y_2 轴）。

扭波导用于改变波导的取向。

高斯计用于测量共振时电磁铁的磁场强度及其在样品体积范围内的空间分布。

匹配负载吸收经谐振腔后的微波信号。

实验时，调好放大器的倍率，在共振条件附近，仔细反复调节单螺调器及匹配负载（活塞），可分别看到共振吸收和色散信号，再仔细调节晶体检波器，得到信噪比好的共振信号，实验图形如图 S4.5 所示。



(a) 过饱和　(b) 色散　(c) 吸收

(d) 色散　(e) 过饱和

图 S4.5　改变单螺调器位置记录，观测吸收和色散图形

四、实验内容

本实验所用样品是顺磁物质二苯基–苦基肼基（DPPH），其分子式为$(C_6H_5)_2N\text{-}\dot{N}C_6H_2(NO_2)_3$，结构如图 S4.6 所示。它的一个 N 原子上少一个共价键，也就是有一个未成对的“自由电子”，它有很强的电子自旋共振信号，构成稳定的有机自由基。自由基的 g（$g = 2.0036$）值非常接近自由电子的 g 值。

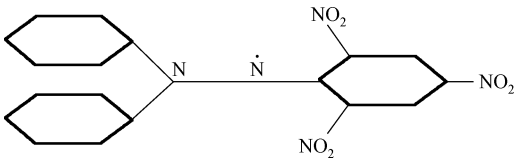


图 S4.6　DPPH 分子结构式

1．重点学习调试电子自旋共振波谱议的方法，观察共振吸收信号和色散信号。

2．观测三个或三个以上等间隔的电子自旋共振信号，用高斯计测量等间隔时的磁场 B，再利用根据公式（$fh = g\mu_B B$）计算 B，并与高斯计所测量的 B 做比较，估算相对误差。

3．测量共振频率 ν 及共振磁场 B，计算 DPPH 的 g 因子，分析饱和特性、横向弛豫时间和线型。

五、实验报告

1．阐明获得 DPPH 的电子自旋共振吸收曲线的实验方法，测量微波信号源的输出功率与频率、隔离器等波导元件的特性。

2．用扫场法调试和观察 DPPH 样品的共振吸收和色散曲线及饱和曲线。

3．测量 DPPH 的 g 因子，并分析其误差来源。

4．根据测量结果估算 DPPH 的横向弛豫时间 t_2。

六、思考题

1．简述实验原理和方法。电子自旋共振现象存在于哪些物质中？

2．怎样才能在示波器上看到稳定的等间隔的共振信号？

3．怎样用所测量的共振频率 ν 及共振磁场 B 计算 DPPH 的 g 因子？

实验 5　铁磁共振实验

微波铁磁共振（FMR）是指铁磁介质处在频率为 f 的微波电磁场中，当改变外加恒定磁场 $\boldsymbol{H}$ 的大小时，发生的共振吸收现象。早在 1935 年，著名前苏联物理学家兰道（L. D. Landau，1908—1968）等就提出铁磁性物质具有铁磁共振特性。经过多年的发展，铁磁共振如今和核磁共振、电子自旋共振一样，成为研究物质宏观性能和微观结构的有效手段。

铁磁共振能测量微波铁氧体的共振线宽、张量磁化率、饱和磁化强度、居里点等重要参数。该项技术在微波铁氧体器件的设计、制造（雷达技术、微波通信）等方面有着重要的应用价值。

一、实验目的

1．了解微波谐振腔的工作原理，了解铁磁共振的基本原理，观察铁磁共振现象。

2．学习微波装置调整技术，通过观测铁磁共振，认识磁共振的一般特性和实验方法。

3．利用铁磁共振的方法测量微波铁氧体的铁磁共振线宽。

二、实验原理

1．基本概念介绍

（1）磁共振

具有磁矩的物质，在恒定磁场作用下对电磁辐射能具有共振吸收现象。如果构成物质的原子核具有固定自旋和磁矩，则该粒子系统产生的磁共振现象称为核磁共振（NMR）；如果磁共振是由物质原子中的电子自旋磁矩提供的，则称为电子自旋共振（ESM），也称为顺磁共振（EPR）；而由铁磁物质的磁畴磁矩所产生的磁共振现象，称为铁磁共振（FMR）。铁磁性物质中电子自旋由于交换作用形成磁有序，任何一块铁磁体内部都形成许多磁矩取向一致的微小自发区（约 10^{15} 个原子），称为“磁畴”。平时“磁畴”的排列方向是混乱的，所以在磁化前对外不显磁性，在足够强的外磁场作用下，即可达到饱和磁化，引用磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 来表征铁磁物质中全体电子自旋磁矩的集体行为，简称系统的磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$。铁磁共振工作在射频和微波段范围，适用于固体样品，它是研究铁磁性物质的重要手段之一。

铁磁共振在原理上与核磁共振、顺磁共振相似。自旋不为零的粒子（如电子和质子）具有自旋磁矩。如果将这样的粒子放入稳恒的外磁场中，粒子的磁矩就会和外磁场相互作用，使粒子的能级产生分裂，分裂后两能级间的能量差为

$$\Delta E = \gamma \hbar B_z \tag{S5.1}$$

式中，$\gamma = \dfrac{ge}{2mc}$ 为旋磁比，$\hbar$ 为约化普朗克常数，B_z 为稳恒外磁场。

当在垂直于稳恒外磁场的方向上加一个交变电磁场，且电磁场的能量 $\hbar\omega$ 正好与 ΔE 相等（即满足共振条件）时，低能级上的粒子就要吸收交变电磁场的能量产生跃迁，这就是所谓的磁共振。

（2）铁氧体

铁氧体是由以三价铁离子为主要正离子成分的若干种氧化物组成的，是一种呈现亚铁磁性或反铁磁性特性的材料。在铁氧体中，优质的钇铁石榴石单晶目前已成为微波电子技术中最受欢迎的小损耗材料。钇铁石榴石简称 YIG（Yttrium Iron Garnet），其分子式为 $Y_2Fe_5O_{12}$。YIG 单晶在超高频微波场中的磁损耗比其他任何品种的多晶、单晶铁氧体要低一个到几个数量级，因而 YIG 是超高频铁氧体器件中的一种特殊材料，同时也是研究铁氧体在超高频场内若干特性不可缺少的样品。

2．铁磁共振基本原理

铁磁共振是指铁磁物质在一定的外加恒定磁场和一定频率的微波磁场中，当满足共振条件时产生强烈的共振吸收现象。

由磁学理论可知，铁磁物质的磁性主要来源于原子或离子在未满壳层中存在的非成对电子自旋磁矩。在铁磁物质中，电子轨道磁矩受晶场作用，其方向不停地变化，不能产生联合磁矩，对外不表现磁性，故其原子磁矩来源于未满壳层中未配对电子的自旋磁矩。但是，一块宏观的铁磁体在未磁化前由于磁畴的取向混乱，对外不显磁性。只有在足够强的外磁场作用下，达到饱和磁化，铁磁体内部的所有自旋磁矩才趋向同一方向，并围绕着外磁场方向做进动，这时铁磁体（或称系统的）的磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 及其进动方程和进动频率 ω 与直流磁场 $\boldsymbol{H}$ 满足

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = -\gamma(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}) \\ \omega = \gamma H \end{cases} \tag{S5.2}$$

式中，γ 为旋磁比，$\gamma = \dfrac{ge}{2mc}$，g 为朗德因子。由于铁磁性反映了电子自旋磁矩的集体行为，所以取电子的 $g = 2$。

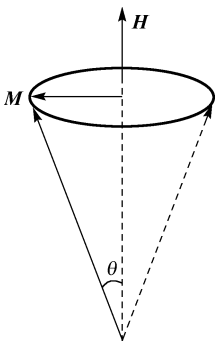


图 S5.1　磁矩进动

上述情况没有考虑阻尼作用。实际上，在外加恒磁场作用下，磁矩 $\boldsymbol{M}$ 绕 $\boldsymbol{H}$ 进动不会一直持续，因为磁介质内部存在损耗，铁磁物质的自旋磁矩与周围环境之间也必定存在着能量的交换，还与晶格或邻近的磁矩存在着某种耦合，使磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 的进动受到阻力，绕着外磁场进动的幅角 θ 会逐渐减小，使 $\boldsymbol{M}$ 最终趋近磁场 $\boldsymbol{H}$ 的方向，这个过程就是磁化过程，如图 S5.1 所示。磁性介质之所以能被磁化，就说明其内部有损耗，如果要维持其进动，必须另外提供能量。一般来说，外加磁场由两部分组成：一是外加恒定磁场 $\boldsymbol{H}$，二是交变磁场 $H'(t)$（即微波磁场）。当微波磁场的角频率 $\boldsymbol{\omega}'$ 等于 $\boldsymbol{M}$ 的进动频率 $\boldsymbol{\omega}$，即

$$\boldsymbol{\omega}' = \boldsymbol{\omega} = \gamma H \tag{S5.3}$$

此时，系统便会从微波磁场吸收其全部能量，补充铁磁样品由于某种机制所损耗的能量，用以克服阻力维持进动，这种共振吸收现象称为铁磁共振，这也是铁磁共振可以用来研究铁磁材料的宏观性质和微观机制之间关系的物理基础。

阻尼的存在使进动能量逐渐消耗，进动角减小直至磁矩和磁场平行为止。阻尼的大小还意味着进动角度 θ 减小的快慢，θ 减小得快，趋于平衡态的时间就短，反之亦然。因此，这种阻尼也可用驰豫时间——τ 来表示，τ 定义为进动振幅减小到原来最大振幅的 $1/e$ 所用的时

间。磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 进动时所受到的阻尼作用是一个极其复杂的过程，不仅其微观机理还在探讨中，其宏观表述也并不统一，人们提出了三种表达方式——朗德–栗弗席兹（Lendau-Lifshitz）形式、吉尔伯特（Gilbert）形式、布洛赫（Bloch）形式。三种形式对阻尼的表述是不同的，但作用是一致的，处理磁共振问题时可以根据情况选择使用。这里我们采用常用的朗德–栗弗席兹阻尼力矩的形式，即

$$\boldsymbol{T}_D = -\frac{1}{\tau}[\boldsymbol{M} - \chi_0 \boldsymbol{H}] \tag{S5.4}$$

于是进动方程的完整表达式为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t} = -\gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H}) + \boldsymbol{T}_D = -\gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H}) - \frac{1}{\tau}(\boldsymbol{M} - \chi_0 \boldsymbol{H}) \tag{S5.5}$$

式中，$\chi_0 = \dfrac{M_0}{H_0}$ 为静磁化率。

磁学中通常用磁导率 μ 来表示磁性材料被磁化的难易程度。磁导率与磁化率的定义分别为

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H} \tag{S5.6}$$

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{S5.7}$$

它们之间的关系可写为

$$\mu = 1 + \chi \tag{S5.8}$$

在恒定磁场下，μ 用实数表示。在交变磁场下，μ 要用复数表示，为 $\mu = \mu' - \mathrm{j}\mu''$。其中实部 μ' 为铁磁介质在恒定磁场中的磁导率，它决定磁性材料中储存的磁能，虚部 μ'' 反映交变磁场能在磁性材料中的损耗。其实部和虚部都是频率的函数，会发生频散和吸收，它们与磁场的关系如图 S5.2 所示。

也就是说，如果铁磁介质在直流磁场和交变磁场的共同作用下，该铁磁样品就会出现两个新的特征——旋磁性和共振吸收。

当改变直流磁场或微波频率时，总能发现在某一条件下，铁磁体会出现一个最大的磁损耗，也就是进动的磁矩会对微波能量产生一个强烈的吸收，这时 μ'' 最大，这就是共振吸收现象。在研究铁磁共振现象时，通常保持微波频率稳定，而改变直流磁场的强度。

在共振频率处，磁导率虚部出现极大值，意味着当微波磁场频率和磁矩进动频率相等时，磁矩进动从微波场中吸收的能量最多，并通过阻尼作用消耗掉，变为热能。共振是两种运动频率相等时产生的强烈的能量交换现象。不同材料的阻尼情况不同，损耗大小也不同。实际上铁磁谐振损耗并不用 μ'' 来说明，而是采用铁磁共振线宽 ΔH 来表示。ΔH 的定义可根据 μ'' –H 曲线来说明，如图 S5.3 所示。在发生共振时，μ'' 有最大值 μ''_{m}，令 $\mu'' = \mu''_{\mathrm{m}}/2$ 处的磁场分别为 H_1 和 H_2，则 $\Delta H = H_2 - H_1$ 就是共振吸收线宽。一般地，ΔH 越窄，磁损耗越低。ΔH 的大小也同样反映磁性材料对电磁波的吸收性能，并在实验中可以直接测定。H_r 点为样品共振点，也反映样品对微波磁场的最大吸收。

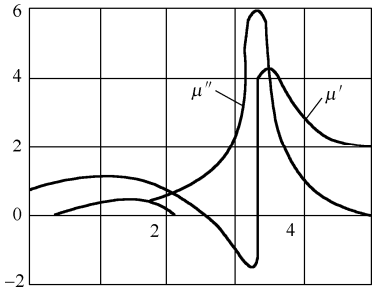


图 S5.2　μ 的实和虚部与稳恒磁场的关系

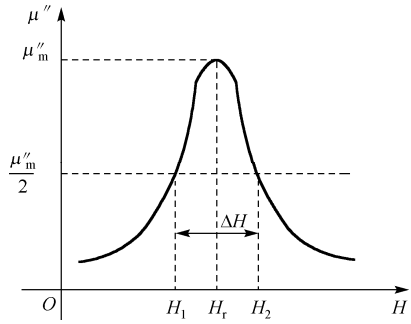


图 S5.3　铁磁共振线宽 ΔH 的表示

前面提到，阻尼的存在使进动能量逐渐消耗，进动角将减小直至磁矩和外磁场平行为止。这个过程通常称为弛豫过程，用弛豫时间 τ 来描述，正是由于弛豫过程才维持着连续不断的磁共振吸收。对铁磁晶体而言，由于各向异性，一般纵向（自旋-晶格）弛豫时间 τ_1 与横向（自旋-自旋）弛豫时间 τ_2 相差很小，所以把 τ_1、τ_2 统称为 τ，并且有

$$\tau = \frac{2}{\gamma \Delta H} \tag{S5.9}$$

上式表明，线宽 ΔH 可以作为弛豫强弱的量度。

实际上，铁磁共振具有不寻常的特点，一般共振频率与外磁场的关系，并不是式（S5.3）那么简单，还与样品的其他参量有关。

首先必须考虑样品形状引起的退磁场 H_d 的影响，因为铁磁体具有很强的磁性，在直流磁场和高频磁场作用下，样品内部产生恒定的高频退磁场，对共振产生影响，其作用是使共振场发生很大的位移，并且退磁场 H_d 与 M 成正比，与样品形状也有关，即

$$H_d \propto NM \tag{S5.10}$$

式中，N 称为退磁因子（或称为形状各向异性因子）。基特尔（Kittel）最早考虑了这一因素，对于椭球样品其角频率 ω 满足

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H + (N_x - N_z)M_z][H + (N_y - N_z)M_z] \tag{S5.11}$$

式中，N_x、N_y、N_z 分别为椭球三个主轴方向上的退磁因子，$N_x + N_y + N_z = 1$；M_z 为饱和磁化强度。当 $H//z$ 时，对于球状样品，纵向和横向退磁场抵消，于是上式就变为 $\omega = \gamma H$，这就是共振条件。由此可知，共振条件只适用于无限大或球状多晶样品，对于其他样品如圆片或长棒等必须考虑其退磁因子的影响。

铁磁共振的另一特点是必须考虑磁晶各向异性，磁晶各向异性来源于各向异性交换作用及各向异性自旋-轨道耦合作用，有时也来源于各向异性磁偶极子的相互作用，它使磁矩沿不同方向取向的难易程度不同，铁磁体内磁晶体各向异性，可以看成在磁矩附近的易磁化方向存在磁晶各向异性有效场。铁磁性单晶体是各向异性的，表现出共振时外加直流磁场的大小随其对晶体的晶轴取向不同而改变，这是由于磁晶各向异性场 H_a 作用的影响，于是基特尔对式（S5.11）又做了修改，即

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H + H_{ax} + (N_x - N_z)M_z][H + H_{ay} + (N_y - N_z)M_z] \tag{S5.12}$$

式中，H_{ax}、H_{ay} 分别表示由于 M 偏离 z 轴方向而在 x、y 轴方向上所产生的磁晶各向异性场，也即 x、y 轴方向上各增加了一部分等效退磁场的作用。

三、实验装置

1．微波铁磁共振实验系统

微波铁磁共振实验系统结构如图 S5.4 所示。

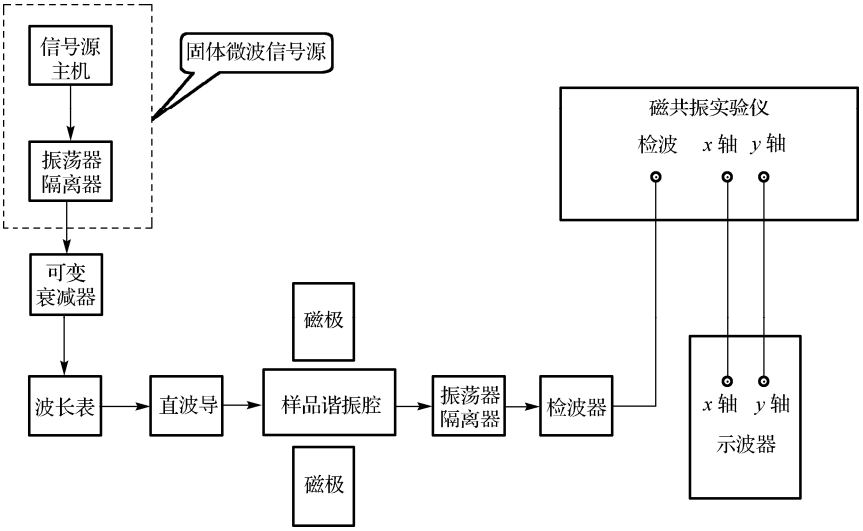


图 S5.4　微波铁磁共振实验系统框图

2．实验系统各部分简介

（1）样品：铁氧体（一般是铁单晶体或双晶体），提供实验用的铁原子。

（2）磁极：提供外磁场，使铁原子能级分裂。

（3）直波导：单方向传导微波，使其通过样品。

（4）波长表：测量微波的波长。

（5）样品谐振腔：其谐振频率与微波的频率相等，进入的微波与其谐振，样品即放在波峰处，该处的微波磁场与外磁场垂直。

（6）固体微波信号源：产生 9 GHz 左右的微波信号。

（7）振荡器隔离器：使微波只能单方向传播。

（8）可变衰减器：控制微波能量的大小。

（9）固体微波信号源：为固体微波信号源提供电源。

3．扫场法测量 ΔH 实验系统的工作原理

实验系统一般是在 3 cm 微波频段做铁磁共振实验。信号源输出的微波信号经隔离器、可变衰减器、波长表等元件进入谐振腔。谐振腔由两端带耦合片的一段矩形直波导构成。当被测铁氧体样品放入谐振腔内微波磁场最大处时，将会引起谐振腔的谐振频率和品质因数发生变化。

扫场法进行微波铁磁共振实验的操作方法是：①保持微波频率不变，连续改变外磁场，

当外磁场与微波频率之间符合一定关系时，可发生铁磁共振现象，即射频磁场的能量被吸收；②当改变外磁场进入铁磁共振区域时，由于样品的铁磁共振损耗，使输出功率降低，从而可测出谐振腔输出功率 P 与外加恒定磁场 H 的关系曲线，即 P–H 曲线；③由远离铁磁共振区时谐振腔的输出功率 P_0 和出现铁磁共振时谐振腔的输出功率 P_r，确定半功率 $P_{1/2}$。铁磁共振时对应的外磁场为 H_r，称为共振磁场，而相应的张量导磁率 $\|\mu\|$ 对角元虚部 μ'' 达最大值时为 μ_r''。根据铁氧体理论，半共振点是指张量导磁率对角元虚部的 $\mu''=1/2\,\mu_r''$，这时此处的谐振腔输出半功率 $P_{1/2}$、P_0 和 P_r 有如下关系：

$$P_{1/2}=\frac{4P_0}{\left(\sqrt{\frac{P_0}{P_r}}+1\right)^2} \tag{S5.13}$$

$P_{1/2}$ 对应的外加磁场之差（H_2-H_1）即为铁磁共振线宽 ΔH。因此，可以根据实验画出曲线，并由上述 $P_{1/2}$ 的公式求出共振线宽 ΔH，如图 S5.5 所示。

另外，由铁磁共振条件 $\omega_r=\gamma H_r$ 和 $\gamma=ge/2mc$，根据外加磁场 H_r 和微波频率，可求得 g 因子。

需要注意的是，在进行铁磁共振线宽测量时，必须注意样品的 μ' 会使谐振腔的谐振频率发生偏移（频散效应）。要得到更准确的共振曲线和线宽，必须在测量时消除频散，使装有样品的谐振腔频率始终与输出谐振腔的微波频率相同（调谐）。因此需要逐点测绘铁磁共振曲线，相当于每一个外加的恒定磁场都要稍微改变谐振腔的谐振频率，使它与微波频率调谐，但这在实验中很难做到。如果在测量时不逐点调谐，样品的频散效应又不能忽略（特别是在窄 ΔH 的情况下），在正确地考虑了频散的影响后，也可以用修正公式从测量的 P–H 曲线确定出 ΔH，对式（S5.11）进行修正后得到

$$P_{1/2}=\frac{2P_0P_r}{P_0+p_r} \tag{S5.14}$$

如果检波晶体管的检波满足平方律关系，则检波电流 $I\propto P$，则上式可写为

$$I_{1/2}=\frac{2I_0I_r}{I_0+I_r} \tag{S5.15}$$

这样就可以由 I–H 曲线测定共振线宽 ΔH，如图 S5.6 所示。

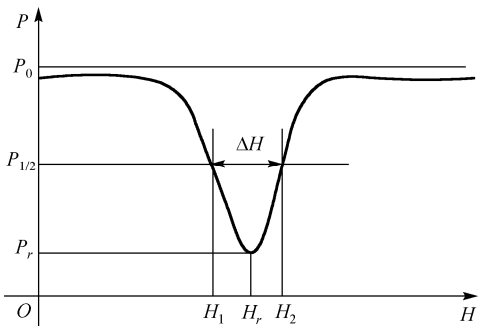


图 S5.5　谐振腔输出功率 P 与外加磁场 H 的关系曲线

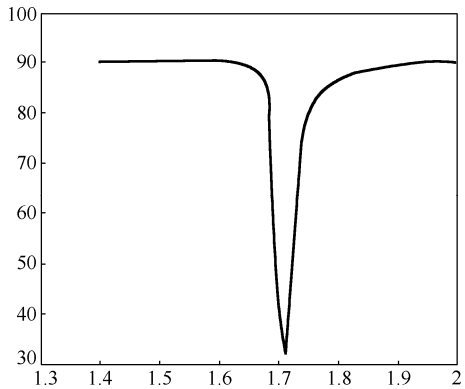


图 S5.6　检波电流 I 与磁场 H 的关系实验图

4．设备的使用和操作

DH811A 型微波铁磁共振实验系统如图 S5.7 所示。

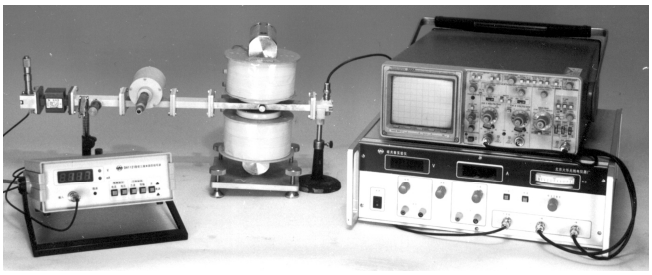


图 S5.7　DH811A 型微波铁磁共振实验系统实物图

实验操作方法及注意事项如下。

（1）按图 S5.4 所示结构图连接测试系统，先不连接两耦合片，将可变衰减器的衰减量置于最大，磁共振实验仪的磁场调节钮逆时针旋到底（即不加磁场电流）。

（2）打开微波信号源及磁共振实验仪的电源开关，按要求预热 20 min。

（3）调节微波频率：将磁共振实验仪按键开关置于的“检波”位置，调节可变衰减器的衰减量，使电表有适当的指示，用波长表测试此时的微波信号频率（方法是：旋转波长表的测微头，找到电表跌落点，读出测微头读数，查波长表频率刻度表即可确定振荡频率）。当信号频率与样品谐振腔上所标谐振频率不一致时，应调节微波信号源的信号振荡频率，使之与样品谐振腔上所标谐振频率相同。测定完频率后，需要将波长表刻度旋开谐振点，避免波长表的吸收对实验造成干扰。

（4）将耦合片接入系统，微调信号振荡频率，使调谐电表指示最大。

（5）利用示波器直接观察铁磁共振信号，按以下步骤进行。

① 将白色外壳的单晶样品装到谐振腔内，将扫场接线与电磁铁扫场接线柱相连，将“扫场”旋钮旋到顺时针最大。

② 磁共振实验仪的 x 轴与 y 轴输出接到示波器的 x 轴、y 轴上，磁共振实验仪按键按在“扫场”位置，示波器选到 x-y 工作方式。

③ 调节示波器 x 轴输入灵敏度，使荧光屏的 x 轴扫描有适当显示，y 轴输入设置于 20 mV 位置。

④ 调节磁场电流在 1.7 A 左右时，在示波器上即可观察到磁共振谐振信号，如图 S5.8 所示。若波形幅度太大，可改变 y 轴输入的灵敏度。

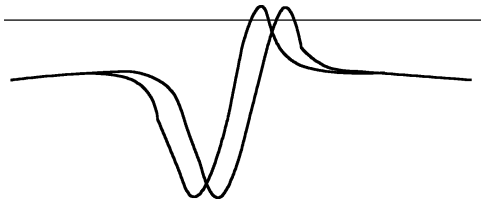


图 S5.8　两个共振信号出现

⑤ 如果两个共振信号幅度相差较大，可移动样品谐振腔在磁场中的位置，同时观察磁共振谐振信号的变化，使之满意为止。

⑥ 如果两个共振信号出现如图 S5.8 所示的图形，应微调微波信号源的频率，使谐振图形的上翘部分下压，调节“相位”旋钮，可使两个共振信号移动到合适的位置，直到满意为止。

（6）绘制铁磁共振曲线。

① 将半透明外壳的多晶样品放入谐振腔内，并将谐振腔置于磁场中心位置。去掉扫场接

线。将磁共振实验仪的按键接到“检波”位置，顺时针缓缓转动磁共振实验仪的磁场调节钮，加大磁场电流，当电表指示最小时，即铁磁共振吸收点。

② 传输式谐振腔的输出功率可以用晶体检波器进行相对指示，这是因为本系统微波信号源功率较小，晶体检波器的检波律符合平方律，即检波电流与输入功率成正比，故检波指示可作为铁磁共振曲线的纵坐标。

③ 磁共振实验仪的磁场钮是用于调节外加磁场大小的，它通过改变磁场线圈中的电流来达到这一目的。而电流的大小与磁场成正比，所以，铁磁共振曲线的横坐标可以用磁共振实验仪的电流指示来代表磁场的大小。

④ 从电流为 1.2 A 起，逐点记录磁共振实验仪的磁场电流表读数与检波指示的对应关系，在坐标纸上描绘出连续的曲线，即可得到铁磁共振曲线。根据图 S5.5 所示的曲线，从而由求得的数据绘制曲线上并从曲线上找出共振磁场 H_r 和线宽 ΔH 。操作熟练后，若只要求共振磁场 H_r 和线宽 ΔH ，就不必逐点测量，由 P_1 处可知 H_r ；由 P_0 和 P_1 求出 $P_{1/2}$ ，找出与 $P_{1/2}$ 对应的两个 H ，即可求出线宽 ΔH 。

⑤ 如有条件，检波输出可接直流数字电压表，可以提高铁磁共振曲线的纵坐标 P_0 的显示精度。

四、实验内容及要求

1．测量微波信号的频率。

2．观察铁磁共振信号，如图 S5.9 所示。

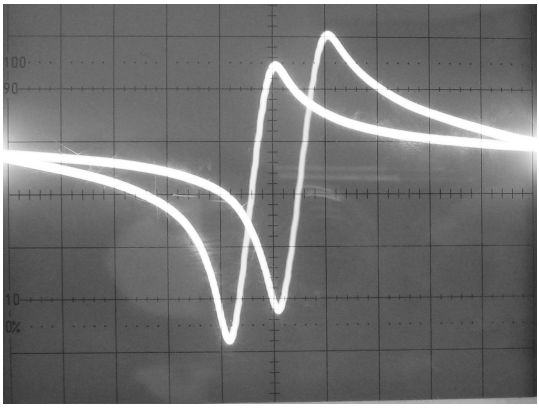


图 S5.9　从示波器上观察到的铁磁共振信号

3．绘制铁磁共振曲线，如图 S5.6 所示，并根据曲线求出共振线宽 ΔH 和弛豫时间。

4．根据设备情况，测量样品 g 因子。

五、实验报告

1．测量微波信号的频率，在示波器上显示（截取）共振曲线，测出两个半功率点的频率差 $\Delta\nu$ ，由此确定有载线宽 $\Delta H_1 = 2\pi\Delta\nu/\gamma$ ，分析本实验是怎样测量磁损耗的。

2．观察磁共振曲线，并根据记录的检波电流 I 和用高斯计测出的 H 绘制共振曲线，并根据曲线求出共振线宽 ΔH 和弛豫时间。

3．根据实验数据计算样品 g 因子。

六、思考题

1．什么是铁磁共振？
2．什么是铁磁共振吸收线宽？
3．样品磁导率的 μ' 和 μ'' 分别反映什么？
4．本实验是怎样测量磁损耗的？
5．样品磁导率的 μ' 会在实验中造成什么影响?
6．实验中是如何处理频散效应的？

实验 6　漫反射全息照相

全息照相是伽博（D. Gabor）于 1948 年研究成功的，由于当时还没有相干性好的光源，所以全息照相在那以后的十年间没有大发展。直到 20 世纪 60 年代初，由于激光的发明，在大量新型相干性极好的激光光源的帮助和一些技术进展的扩充下，全息照相便得到了广泛研究并成为一门有远大前景的课题。这次复兴发源于美国密执安大学的雷达实验室，它是以利思（E. N. Leith）和乌帕特（J. Upatnieks）的工作为标志的。他们于 1962 年发表了划时代的全息术研究成果，成功地得到了物体的立体重现像。全息图最惊人的特征，同时也是最吸引人的地方就在于它能够产生极为逼真的三维幻觉。这种完全逼真的性质无疑大大地推动了全息术的发展。伽博（D. Gabor）由此获得 1971 年诺贝尔物理学奖。全息术的应用涉及许多领域，如军事、医药、艺术、教育、印刷等。全息照相的方法有很多种，漫反射物体的全息照相是最基本的全息实验。

一、实验目的

1．学习和掌握漫反射全息照相的基本原理。
2．掌握漫反射全息照相的实验技术。
3．了解全息图的基本性质，观察并总结全息照相的特点。

二、实验原理

普通照相是把从物体表面上各点发出的光（反射光或散射光）的强弱变化经照相物镜成像，并记录在感光底片上，这只记录了物光波的光强（振幅）信息，而失去了描述光波的另一个重要因素——位相信息，于是在照相底片上能显示的只是物体的二维平面像。全息照相不仅可以把物光波的强度分布信息记录在感光底片上，而且可以把物光波的位相分布信息记录下来，即把物体的全部光学信息完全地记录下来，所得的光干涉图样再经光化学处理后就成为全息图。当按照所需要的光照明此全息图时，就能再现三维物体的原像，它是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新的照相技术，是激光的一种重要应用。

全息照相的基本原理是利用相干性好的物光束 O 和参考光束 R 的干涉和衍射，将物光波的振幅和位相信息“冻结”在感光底片上，即以干涉条纹的形式记录下来，如图 S6.1 所示。在底片上所记录的干涉图样的微观细节与物体上各点发出的光束对应，不同的物光束（物体发出的光）将产生不同的干涉图样。因此，全息图上只有很细密的干涉条纹，相当于一块复杂的光栅，当用与记录时的参考光完全相同的光以同样的角度照射全息图时，就能在“光栅”的衍射光波中得到原来的物光波，被“冻结”在全息片的物光波就能“复活”，通过全息图片就能看见一个逼真的虚像在原来放置物体的地方（尽管原物体已不存在），这就是全息图的物光波前再现，如图 S6.2 所示。

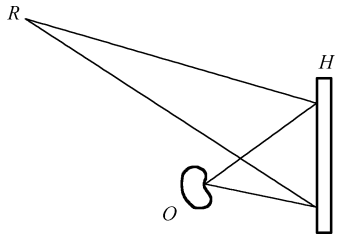


图 S6.1　全息图记录

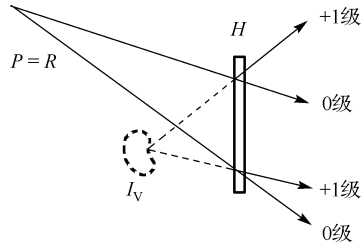


图 S6.2　全息图虚像的观察

全息照相分以下两步。

第一步是波前记录。设 x-y 平面为全息干板记录平面，底片上一点（x, y）处物光束 O 和参考光束 R 的复振幅分布分别为 $O(x,y)$ 和 $R(x,y)$，设

$$\begin{aligned} O(x,y) &= O_0(x,y)\exp[\mathrm{j}\phi_O(x,y)] \\ R(x,y) &= R_0(x,y)\exp[\mathrm{j}\phi_R(x,y)] \end{aligned} \tag{S6.1}$$

由于它们是相干光束，所以物光和参考光在底片上相干叠加后的光强分布为

$$\begin{aligned} I(x,y) &= \left|O(x,y)+R(x,y)\right|^2 \\ &= \left|O(x,y)\right|^2 + \left|R(x,y)\right|^2 + \\ &\quad O(x,y)R^*(x,y) + O^*(x,y)R(x,y) \end{aligned} \tag{S6.2}$$

若全息干板的曝光和冲洗都控制在振幅透过率 t 随曝光量 E [E =（光强）×（曝光时间）] 变化曲线的线性部分，则全息干板的透射系数 $t(x,y)$ 与光强 $I(x,y)$ 呈线性关系，即

$$t(x,y) = t_0 + \beta I(x,y) \tag{S6.3}$$

式中，t_0 为底片的灰雾度；β 为比例常数，对于负片 $\beta < 0$。

这就是全息图的记录过程。

第二步是波前再现。若用光波 P 照明全息图，在全息图 (x,y) 点处该光波的复振幅为 $P_0(x,y)$，于是该光波用下式表示：

$$P(x,y) = P_0(x,y)\exp[\mathrm{j}\varphi_c(x,y)] \tag{S6.4}$$

则透过全息图的光波在 x-y 平面上的复振幅分布为

$$\begin{aligned} D(x,y) &= P(x,y)t(x,y) = t_0P(x,y) + \beta P(x,y)I(x,y) \\ &= t_0P(x,y) + \beta P(x,y)\left[\left|O(x,y)\right|^2 + \left|R(x,y)\right|^2\right] + \\ &\quad \beta P(x,y)O(x,y)R^*(x,y) + \beta P(x,y)O^*(x,y)R(x,y) \end{aligned} \tag{S6.5}$$

式中，第一、二项代表的是强度衰减了的照明光 P 的直接透射光，也称零级衍射光，如图 S6.3 所示。第三项中，当取照明光和参考光相同时，即 $P(x,y) = R(x,y)$，则再现光波为

$$D_3(x,y) = \beta O(x,y)R^2(x,y) = \beta O(x,y)R_0^2\exp[\mathrm{j}\varphi_o(x,y)] \tag{S6.6}$$

其中 $R_0^2(x,y) =$ 实常数。因此这一项正比于 $O(x,y)$，即除振幅大小改变外，具有原始物光波的一切特性，如果肉眼接收到这样的光波，就会看到原来的“物”，这个与“物”完全相同的再现像是一个虚像，也称原始像，如图 S6.2 所示，从不同的角度去观察，还能看到原来

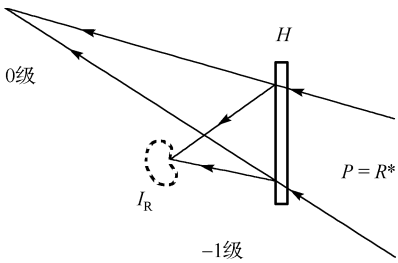


图 S6.3　全息图实像的观察

被遮住的侧面。当再现光与参考光的共轭相同时，即 $P(x,y)=R^*(x,y)$，第四项有与原始物共轭的位相

$$D_4(x,y)=\beta O^*(x,y)R_0^2\exp[-\mathrm{j}\varphi_o(x,y)] \qquad \text{（S6.7）}$$

这意味着此项代表一个实像，它不在原来的方向上而是有偏移，称为“共轭实像”。通常把原始像的衍射光波称为+1 级衍射波，把形成其共轭像的光波称为–1 级衍射波，如图 S6.2、图 S6.3 所示。

全息照相的基本条件是：

（1）参考光束和物光束必须是相干光。因此需用激光来作为照相光源，并且一般使物光光程与参考光光程相当，相干长度 $L=\lambda^2/\Delta\lambda$。

（2）记录介质（底片的感光乳胶）要有足够的分辨率并对所使用的激光波长有足够的感光灵敏度。记录介质的分辨率通常以每毫米能分辨明暗相间的条纹数来表示。如果全息底片对于物光和参考光的照射方向是对称放置的，则干涉条纹的间距公式为

$$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta/2} \qquad \text{（S6.8）}$$

式中，θ 为物光和参考光之间的夹角。可见夹角 θ 越大，干涉条纹的间距越小，条纹越密，这就要求底片具有较高的分辨率。通常全息记录介质的分辨率大于 1000 cy/mm。

（3）光学系统必须有足够的机械稳定性。由于全息底片上记录的是精细的干涉条纹，在记录过程中若受到某种干扰（如地面的振动，光学零件支架的自振和变形，以及空气的紊流等）则将引起干涉条纹的混乱和叠加，导致衍射像亮度下降，甚至完全看不到像。因此，在曝光时间内干涉条纹的移动不得超过条纹间距的 1/4，需要把整个拍摄系统安装在有效的防震台上。另外，在全息底片的光谱灵敏范围内应设法增加激光的输出功率，以便缩短曝光时间，以减少外界因素的影响。

漫反射全息照相的基本方法是将从激光器发出的单束相干光分为两束，一束照明物体，另一束作为参考光束，并将该光束进行扩束到具有一定的截面。参考光束一般为未受调制的球面波或平面波，参考光束的取向应使它能与物体反射（或散射）的物光束相交，在两束光重叠的区域内形成由干涉图样构成的光强分布，当感光介质放在重叠区域内，就会由于曝光产生光化学变化，经适当处理后把这些变化转变为介质的光透射率的变化，即成了全息图。

三、实验装置

1．采用 Fresnel 全息图光路

采用全息图光路需对介质位于物光波的 Fresnel 衍射区进行记录。拍好全息图有两个重要因素：①欲使物光光程近似等于参考光程，那么所拍摄的物体应有均匀的激光照明，且有较高的漫反射率，在全息干板处物光强与参考光强之比可控制在 1∶3～1∶5；②物光束与参考光束的几何排列，这影响到全息图的空间分辨率。因此，入射到记录底片上的两束光之间的夹角 θ 应取 20°～50°，如图 S6.4、图 S6.5 所示。

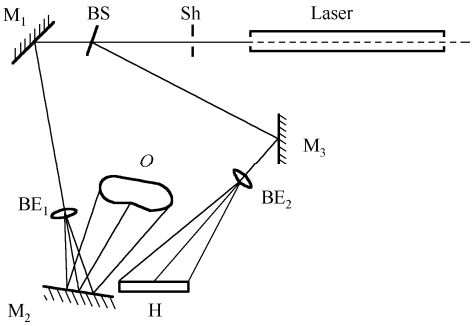


图 S6.4　Fresnel 全息图拍摄实验光路

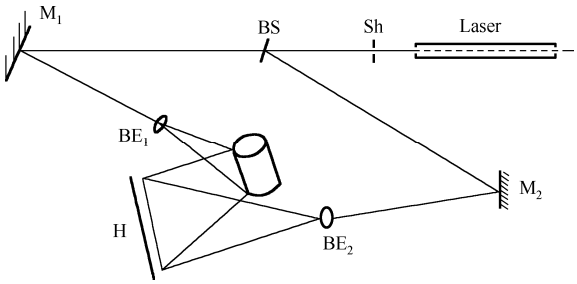


图 S6.5　根据原理确定的实验参考光路

2．光路元件

（1）Laser——HN-T_3，氦氖激光器[全息 I 型（氦、氖激光）632.8 nm 波长]。

（2）Sh——Shutter 光快门。

（3）BS——Beamsplitter 光束分束器。

（4）M_1，M_2，M_3——Mirrors 反射镜组。

（5）BE_1，BE_2——Beamexpanders 光束扩束器组。

（6）O——Object 物体。

（7）H——Hologram 全息干板。

此外还附有防震台、三维可调镜座、卷尺、冲洗系统、底片架。

3．实验步骤

（1）布置好光路，如图 S6.4 所示，使物光光束和参考光束的夹角为 45°左右，光强比为 1:4 或 1:5，光程相等，并注意抑制物体的镜面反射，以提高拍摄全息图质量。

（2）将全息干板放置在底片架上，乳胶面应朝向被拍摄物体，待整个系统稳定（即在所有元件就绪后，一般需要 3～5 min 的“静台”）后再进行曝光，曝光时间由物光的强弱决定。

（3）全息干板按常规感光底片显影、定影、冲洗处理，为了增加衍射效率，提高再现像亮度，通常把定影后的全息图进行漂白处理，使之变成位相全息图。

（4）全息图的重现。将拍摄好的全息图放回原先的底片架上，遮住物光和被拍摄物体，用参考光束照明全息图（其乳胶面仍须朝向原物体），通过全息图就可看到一个虚像，像即呈现在原物所在的位置上，就如同通过一扇窗来观察外面的物体，不论从窗（全息图）的哪个角落往外看都能看到整个物体，随着观察位置的改变，再现像的透视面也随着变化，景物上远近物体的视差是明显的，如图 S6.2 所示。因为全息图的每一部分都含有原物体所有的信息，所以用激光束照明全息图的不同部分（或破碎全息图的任一小部分）都仍然可以看到完整的再现像。不过，全息图的每一部分将再现出物体的稍微不同的透视图，随着所用全息图面积的减少，像的分辨率就会下降，因为分辨本领与成像系统的孔径大小有关。前后移动全息图（即选用不同曲率半径的球面波照明）可观察到虚像放大和缩小的变化。将全息图面反转 180°（绕垂直轴）并将照明光变成与参考光共轭的会聚球面光波的同频率激光，则在原来物体的方位上得到物体的实像，如图 S6.3 所示。由于光是向着实像会聚，所以可用毛玻璃来接收观察，也可直接用感光底片或光探测器检测。图 S6.6 所示为激光全息片的虚像。

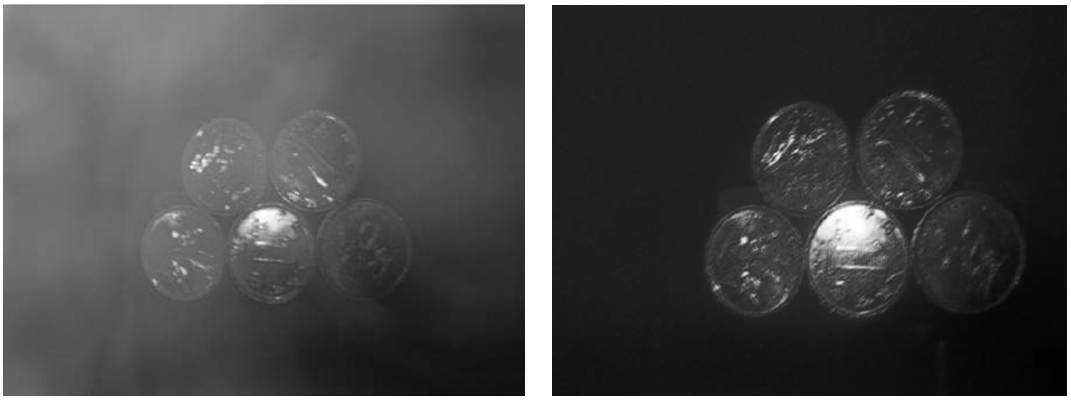


图 S6.6　激光全息片的虚像

四、实验内容

1．根据前面介绍的实验原理及实验注意事项，写出实验具体步骤，按如图 S6.4、图 S6.5 所示的光路图或自己设计实验光路图来拍摄全息照片。

2．全息照片，冲洗的具体方法参见本实验阅读资料。

3．测量物体的微小变化。

五、实验报告

1．简述实验原理、方法、过程，并讨论实验结果，总结出关键技术。

2．画出实验中所设计并用于实际拍摄的光路（按比例画），并简要说明其特点。

3．简述全息照相的特点，比较全息照相与普通照相的异同点。

4．全息照相的基本条件是什么？做本实验时使之成功的关键是什么？

六、思考题

1．简述全息照相的特点，比较全息照相与普通照相的同异点。本实验选用透、反比率为 50%的分光镜将光束分为两束，是因为什么？He-Ne 激光器（波长为 632.8 nm），其光谱线有一定的宽度 $\Delta\lambda \approx 0.002$ nm，其相应的相干长度是多少？

2．为什么在进行全息和信息处理时，严禁在防震台附近走动，触摸防震台及上面的元件，大声说话？全息照相的基本条件是什么？做本实验时使之成功的关键是什么？

3．物光和参考光之间的夹角 θ 为什么要取小一些？

4．实际再现全息图时并不一定要把全息图放回原记录光路中，那么为什么说要用参考光波照射全息图才能再现物光波？

5．假如用物光束照明全息图，那么将通过全息图观察到什么？

6．观察并讨论用扩束的激光照明全息图，如改变光束扩束的大小（特别是不加扩束），照明方位，对再现像的影响。

实验 7　光信号的空间频谱与空间滤波

一个光信号与它的频谱是同一事物在两个空间的表现，光信号分布于坐标空间，而它的频谱存在于频率空间。由信号到频谱可以通过透镜（欲获得准确的变换，当然不是一般的透镜所能实现的）来实现。阿贝成像理论以及阿贝–波特实验告诉我们：可以通过对信号的频谱进行处理（滤波）来达到对信号本身做相应处理的目的。这正是现代光学信息处理最基本的思想和内容。

空间频谱与空间滤波实验是信息光学中最典型的基础实验，通过实验有助于加深对现代光学中的一些基本概念和基本理论的理解，如空间频率、空间频谱、空间滤波等。

通过实验还可以验证阿贝成像理论，理解透镜成像的物理过程，进而掌握光学信息处理的实质。通过阿贝成像原理，也可以进一步了解透镜孔径对分辨率的影响。

一、实验目的

1．了解信号与频谱的关系以及透镜的傅里叶变换功能。

2．掌握现代成像原理和空间滤波的基本原理，理解成像过程中“分频”和“合成”的作用。

3．掌握光学滤波技术，观察各种光学滤波器产生的滤波效果，加深对光学信息处理基本思想的认识。

二、实验原理

1．光学信号的傅里叶频谱

设有一个空间二维函数 $g(x,y)$，其二维傅里叶变换为

$$G(f_x,f_y)=\int_{\infty} g(x,y)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}2\pi(f_x x+f_y y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{S7.1}$$

式中，f_x 和 f_y 分别是 x 和 y 方向的空间频率，$g(x,y)$ 是 $G(f_x,f_y)$ 的傅里叶逆变换，即

$$g(x,y)=\int_{\infty} G(f_x,f_y)\mathrm{e}^{\mathrm{j}2\pi(f_x x+f_y y)}\mathrm{d}f_x\mathrm{d}f_y \tag{S7.2}$$

式（S7.2）可以理解为：任意一个空间函数 $g(x,y)$ 可以表示为无穷多个基元函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{j}2\pi(f_x x,f_y y)}$ 的线性叠加。$G(f_x,f_y)\mathrm{d}f_x\mathrm{d}f_y$ 是相应于空间频率 f_x,f_y 的基元函数的权重，$G(f_x,f_y)$ 称为 $g(x,y)$ 的空间频谱。

利用瑞利–索末非公式可以推导出，如果在焦距为 F 的会聚透镜的前焦面上放上一振幅透过率为 $g(x,y)$ 的图像作为物，并且用波长为 λ 的单色平面波垂直照明该物，则在透镜后焦面 (x',y') 上的复振幅分布就是 $g(x,y)$ 的傅里叶变换 $G(f_x,f_y)$，其中空间频率 f_x,f_y 与 x',y' 的关系为

$$f_x=\frac{x'}{\lambda F},\quad f_y=\frac{y'}{\lambda F}$$

所以 (x',y') 面称为频谱面。由此可见，复杂的二维傅里叶变换可以用一透镜来实现，称为光学傅里叶变换，频谱面上的光强分布，也就是夫琅和费衍射图样。

2．阿贝成像原理

阿贝（E. Abbe）在 1837 年提出了相干光照明下的显微镜成像原理。即显微镜成像可以分成两个步骤：①通过物的衍射光在物镜的后焦面上形成一个衍射图（空间频谱），这是衍射所引起的“分频”作用；②将物镜后焦面上的衍射图复合成像，这是干涉所引起的“合成”作用。这个像可以通过目镜观察到。

实际上成像的这两个步骤就是两次傅里叶变换。第一步是把物面光场的空间分布 $g(x,y)$ 做一次傅里叶变换，变为频谱面上的空间频率分布 $G(f_x,f_y)$。第二步则是做傅里叶逆变换，将空间频谱分布 $G(f_x,f_y)$ 还原到光场的空间分布 $g(x,y)$（即将各频谱分量又复合为像）。因此，成像过程经历了从空间域到频率域，又从频率域到空间域的两次变换过程。

阿贝成像原理如图 S7.1 所示，它具体显示了成像的两个步骤。单色平面波垂直照射在一维光栅上，经衍射分解成为不同方向上的很多束平行光（每一束平行光相应于一定的空间频率），经过物镜分别聚焦在后焦面上形成点阵，然后代表不同空间频率的光又重新在像面上复合成像。

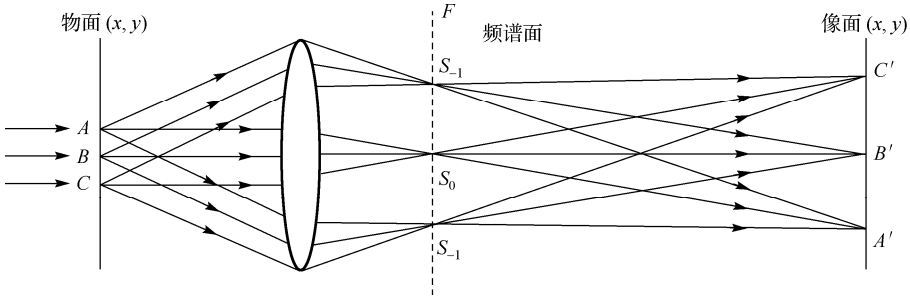


图 S7.1　阿贝成像原理图

如果这两次变换完全是理想的，即信息没有任何损失，则像与物完全相似（可能有放大或缩小），但一般来说像与物不可能完全相似，这是由于透镜的孔径是有限的，总有一部分衍射角较大的高次成分（高频信息）不能进入到物镜而被丢失了。所以像的信息总是比物的信息要少一些。高频信息主要反映了物的细节，如果高频信息受到透镜孔径的限制而不能达到像平面，则无论显微镜有多大的放大倍数，也不可能在像的平面上显示出这些高频信息所反映的细节，这是显微镜分辨率受到限制的根本原因。特别是当物的结构非常精细（如很密的光栅）或物镜的孔径非常小时，有可能只有 0 级衍射（空间频率为 0）能通过，则像平面上完全不能成像。

3．光学信号的空间滤波

根据上面的讨论，透镜成像过程可以看作两次傅里叶变换，即从空间函数 $g(x,y)$ 变为频谱函数 $G(f_x,f_y)$，再由频谱函数 $G(f_x,f_y)$ 变回空间函数 $g(x,y)$（忽略放大率）。显然，如果在频谱面（即透镜后焦面）上人为地放一些模板（吸收板或相移板）以减弱某些空间频率成分或改变某些频率成分的相位，便可使像面上的图像发生相应的变化，这样的图像处理称为空间滤波。频谱面上的这种模板称为滤波器，最简单的滤波器是一些特殊形状的光阑，如图 S7.2 所示。光学信息处理的实质就是设法在频谱面上滤去无用信息分量或改变某些分量而保留有用分量，从而在输出面上获得所需要的图像信息。

总之，空间滤波是光学信号处理的一种重要技术，它是通过对物频谱的改造处理来达到对信号（物分布）做相应改造处理的目的，这也正是相干光信息处理的基本思想与内容。

(a) 高通滤波器　(b) 低通滤波器　(c) 带通滤波器　(d) 方向滤波器　(e) 方向滤波器　(f) 方向滤波器

图 S7.2　简单的空间滤波器

4．几种常用的滤波器

（1）高通滤波器

高通滤波器是一个中心部分不透光的光屏，它能滤去低频成分而允许高频成分通过。高频信息反映了图像的突变部分。如果所处理的图像由透明和不透明部分组成，则经过高通滤波的处理，图像的轮廓（及相应于物的透光和不透光的交界处）应显得特别清晰。故可用于突出像的边沿部分或者实现像的衬度反转。

（2）低通滤波器

低通滤波器是在不透光屏上开的一个小孔，它能滤去高频成分，保留低频成分。由于低频成分集中在频谱面的光轴附近，高频成分则落在远离光轴的地方。图像的精细结构及突变部分主要由高频成分起作用，故经低通滤波后图像的精细结构消失，黑白突变处变模糊。低通滤波器常用于过滤高频噪声，例如滤去网板照片中的网状结构。

（3）带通滤波器

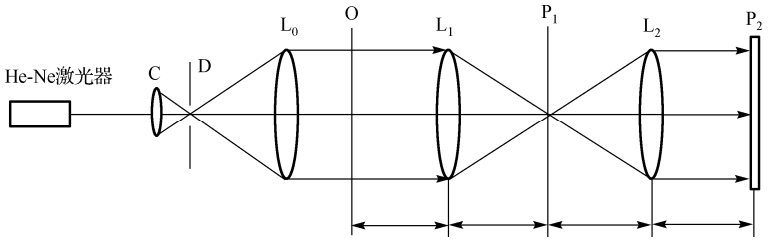
带通滤波器可让某些需要的频谱分量通过，其余分量被滤掉，可用于消除噪声。

（4）方向滤波器

方向滤波器可以是一个狭缝（也可制成十字或扇形），它可去除某些方向的频谱或仅让某些方向的频谱通过，用于突出图像的某些特征。例如，将狭缝放在水平方向，则只有水平方向衍射的物面信息能通过，在像平面上就突出了垂直方向的线条。

三、实验仪器

OIP 光学信息处理系统仪器的具体部件包括：扩束镜，准直透镜，网格物，傅里叶变换透镜，测微目镜架、测微目镜，孔屏，白屏，三爪透镜架，屏架，可调单狭缝以及空间滤波器（1 套），He-Ne 激光器等，如图 S7.3 所示。具体的 OIP 光学信息处理系统如阅读资料所述。



D—孔屏；O—网格物；P_1—频谱面；P_2—像面；L_0—准直透镜；L_1、L_2—傅里叶变换透镜

图 S7.3　OIP 光学信息处理系统仪器

四、实验内容

1．排布光路及共轴调节

首先调节激光束与导轨平行（调节时，可在导轨上放置一与导轨同轴的小孔光阑，当光

阑在导轨上前后移动时，激光束始终能通过小孔即可）。再放入傅里叶透镜 L_1、L_2，准直透镜 L_0，使它们等高共轴后再加入扩束镜 C。

2．在 L_1 的前焦面上放置物（网格物，或低频正交光栅），在 L_1 的后焦面 P_1（频谱面）处放置白屏，其上呈现出物的傅里叶频谱，改变物面与 L_1 的距离，观察频谱大小有无变化。再取下白屏（不放任何滤波器），观察后焦面 P_2（像面）上的像。

3．将网格物放置在 L_1 的前焦面上，分别将图 S7.2 所示的几种滤波器放在频谱面（P_1 平面）上进行滤波，微调测微目镜使图像最佳，观察系统的输出，将相应的结果（按说明栏的要求选择滤波器）填入表 S7.1。

4．（选做）将透明图案板作为物，观察后焦面上的频谱分布和像面上的像，然后在后焦面上放一高通滤波器挡住频谱面中心，观察像面上的图像并做出解释。

表 S7.1　空间滤波实验结果对应表

输入图像								
通过的频谱								
输出图像								
说明	全通，输出物的原像	竖直方向通过，输出水平横线	水平方向通过，输出竖直线	斜方向分量通过，输出斜线空间频率增大	同左，方向对称	挡去±1 级分量，输出网格空间频率加倍	只让 0 级通过，网格全部消失	挡去 0 级，输出网格衬度反转

五、实验报告

1．简述光信号空间频谱与空间滤波实验的基本原理、方法、过程。

2．画出你在实验中所设计的空间滤波光路图。

3．根据输出结果选择适当的滤波器，并把实验数据填入表 S7.1 中。

4．对同一物采用不同滤波器时的输出结果有何特点？试分析原因。

六、思考题

1．运用空间滤波理论知识和实验中观察到的各种现象，解释表中所得的实验结果并回答为什么采用一维方向滤波器滤波，让 45° 斜方向衍射分量通过时输出平面的条纹间距比让水平和竖直分量通过时的条纹间距小。

2．频谱面（亦称傅里叶变换平面）的位置是任意的吗？一定在透镜后焦平面处吗？结合 $4f$ 光路和单透镜光路总结出一个规律性的结论。

3．取一张 135 人像底片，将它与一张 10 线/mm 的光栅重叠在一起，制成一张带有纵栅干扰的物，设计一个滤波器，消除纵栅线干扰，得到一清晰的输出人像。

实验 8　烧结 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料的制备及检测

高温磁体在 500℃的温度下具有高的磁性能，可广泛应用于精密机床、检波器、陀螺仪、测量仪表、磁性轴承及各种永磁电机等设备上[1]，是其他材料所不可替代的。在现有磁性材料体系中 AlNiCo 的使用温度最高（可达到 520℃），但内禀矫顽力太低，难以满足实际应用。虽然，NdFeB 在室温下具有优异的内禀磁性，磁能积可能达到 400 $kJ\cdot m^{-3}$ 以上，但其居里温度只有 312℃，这就限制了其在高温下的应用。而 Sm_2Co_{17} 型永磁材料由于具有高的磁能积（160～270 $kJ\cdot m^{-3}$），居里温度可达 820℃～860℃，低的温度系数，而且其耐腐蚀及热稳定性好，是一种理想的高温稀土永磁材料，因而在工业规模化生产中得以广泛应用。永磁材料的硬磁性能既取决于材料的内禀特性，又取决于材料的微观结构。高温下永磁材料矫顽力过小一直是制约高温稀土永磁材料得以应用的关键因素，矫顽力受材料的成分、磁畴结构、各向异性、制备工艺等诸多因素的影响，所有影响材料矫顽力的因素都会影响使用温度。因此，微结构的变化可以改变材料的矫顽力。研究微结构与磁性能之间的关系，不仅可以对实验结果进行理论上的分析，也可以为制备高温下高稳定的磁性材料提供理论上的指导。

一、实验目的

1．了解烧结 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料制备及检测的基本原理；了解制备设备、检测仪器工作的基本原理。

2．掌握烧结 2∶17 型 Sm-Co 永磁材料制备的工艺流程及制备条件。

3．学会 X 射线衍射仪（XRD）的基本使用方法，并用 XRD 探讨 Sm_2Co_{17} 型稀土永磁材料的相结构及分析其磁性能。

二、实验原理

第 9 章中已经介绍过稀土永磁获得高矫顽力的基础是稀土元素未满电子壳层为 4f，由于轨道受到 5s，5p，6s 电子层的屏蔽，受晶体电场的影响小，其轨道磁矩未被“冻结”，因而原子磁矩大。由于轨道磁矩的存在，自旋磁矩与轨道磁矩间的耦合作用很强，表现在稀土永磁合金的磁晶各向异性能（K）和磁弹性能 λ_s 很大。同时，稀土永磁合金的晶体结构为六角晶系和四方晶系，因此具有很强的单轴各向异性。对于纯稀土合金，4f 电子层受到屏蔽，因此稀土原子间 4f-4f 电子交换作用较弱，交换积分常数 A 较小，故合金居里温度低。纯稀土合金的居里温度大部分在室温以下，因此很难获得实用的永磁材料。铁钴镍一类过渡金属在室温下具有很强的铁磁性，同时具有很高的居里温度。因此，稀土族金属和铁、钴组成新型的磁性材料成为 20 世纪 50 年代以来的重点研究对象。

永磁材料的硬磁性能既取决于材料的内禀特性，又取决于材料的微观结构。Sm_2Co_{17} 型高温稀土永磁材料的显微结构由 2∶17R 相和 1∶5 相构成的胞状结构及片状结构组成[2]。矫顽力由畴壁钉扎决定[3]；但当温度高于 1∶5 相的居里温度时，2∶17 型晶粒被非磁性状态的晶界隔

离，矫顽力由形核机制决定[4]。该材料的胞状结构，在 800℃退火处理后已完全形成，而材料的矫顽力只有 80 kA·m^{-1}，在进一步的冷却过程中，矫顽力才大大增加，可达到 2080 kA·m^{-1}（目前能量产的已达到 3100 kA·m^{-1}，此时最大磁能积典型值为 26 MGOe）。研究表明，矫顽力的增大与时效处理过程中过渡族金属元素 Fe、Cu 和 Co 的重新分布有关。Yan 等[2]还认为，在测量温度超过 400℃时胞壁相中的 Cu 原子会重新分布，从而导致材料的矫顽力降低，关于这些问题可以通过实验做进一步的探讨。

三、实验设备及实验过程

1．实验设备

制备 Sm_2Co_{17} 块体烧结磁体的传统方法大致有如下 3 个过程：①是进行“合金熔铸—粗破碎—细破碎—磁粉”；②第二步是“取向成形”；③第三步是“高温烧结—热处理”，最后获得磁体。整个制备过程有如下设备：熔炼炉、粗破碎机、细破碎机、球磨机、取向设备、烧结炉等。

图 S8.1　ZG-25 型 25 公斤中频熔炼炉

2．实验过程及设备简介

合金熔铸用上海辰荣电炉厂生产的 ZG-25 型 25 公斤中频熔炼炉，其外形如图 S8.1 所示。该设备是采用感应加热的真空电炉。真空熔炼炉主要由大功率中频电源、感应线圈、水冷模、真空系统和冷却系统等组成。熔铸时将按成分配比（见表 S8.1）配置好原料放于炉内，并在高纯的氩保护下对材料进行熔炼。

合金铸锭以高纯度（大于 99.5%）的 Sm、Co、Fe、Cu 和 Zr 为原料，按表 S8.1 所示化学成分配比。

表 S8.1　Sm_2Co_{17} 型永磁合金的化学成分（质量百分比）*

样　品　号	Sm	Co	Fe	Cu	Zr
1	25.5	47.5	16.0	8.0	3.0
2	25.5	49.5	18.0	4.0	3.0
3	25.5	51.5	16.0	4.0	3.0

*李丽娅，易健宏，黄伯云等. 金属学报.2005， Vol 41(8), 791-794。

粗破碎及中破碎：用鄂式破碎机和冲击风选磨机将熔铸合金粗破碎后过 20 目（粒径约 840 μm）筛。然后中破碎，例如可用速凝鳞片浇铸工艺形成厚度在 0.03～1.0 mm 范围内的鳞片铸锭。

磁粉制备（细破碎）：合金熔铸材料经破碎后可用球磨设备或气流磨制粉工艺制备磁粉。用球磨设备进行球磨时，球料比通常为 3∶1，球磨（滚动或振动球磨）过程通常是在（汽油、甲苯或石油醚）保护下（以防氧化）进行的，通过振动或滚动使钢球与合金颗粒碰撞而使颗粒细化。若是气流磨制粉工艺，则利用高压惰性气体（6～7 atm）气流将粉末颗粒加速到超音速（1.5 倍声速），使之相互碰撞而粉碎，调整分级轮转速可以把粉末颗粒尺寸控制在要求的

范围内，过大的颗粒继续互相碰撞，过小的粉末被分离排出。气流磨制粉工艺利用物料自身碰撞而粉碎，物料与容器内壁碰撞力很小，容器内壁无磨损，粉料无异物污染，可制备高纯度粉末，可见，气流磨比球磨好。本实验磁粉平均粒度控制在 4～7 μm 即可。

取向成型：粉末的磁场取向有两种：平行取向与垂直取向，分别如图 S8.2(a)、(b)所示。粉末在大于 800 kA·m^{-1} 的磁场中取向，用垂直磁场钢模压的方式成形。成形后的粗坯再置于 300 MPa 的等静压中压制。

烧结及热处理：成型后的压坯在氩气保护下于 1180℃～1210℃烧结 60～120 min。然后在 1160℃～1190℃间进行固溶处理 70～120 min。

合金的时效处理工艺：首先在 800℃～860℃间保温 9～20 h，然后以 1℃～2℃/min 的冷却速度降温至 350℃～400℃并保温 8～12 h，最后降到室温，制得成品。将成品用线切割加工，再进行表面磨削，制成ϕ10×10 mm 的标准试样。

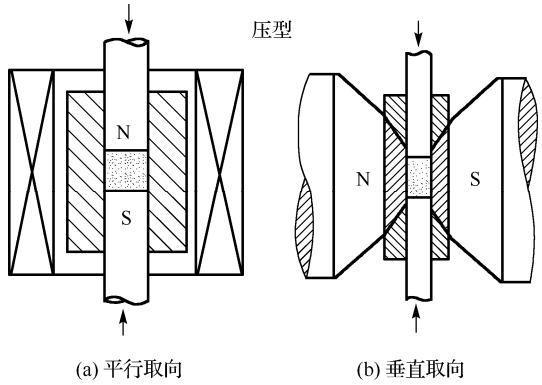


图 S8.2　磁场取向成型

高温烧结—热处理部分内容参见 4.4.2 节。

四、实验内容

根据实验目的及实验室设备，可以选做以下实验。

1．以 Sm、Co、Fe、Cu 和 Zr 为原料制备 Sm-Co 磁体。

2．用 SEM 观察磁性样品的表面结构，或用 TEM（透射电子显微镜）观察显微结构，或用 MFM（磁力显微镜）观察畴结构，并分析在不同条件下样品的金相信息。

3．采用 JDAW-2000C 型振动样品磁强计（VSM）测量样品从室温到 450℃下的磁特性曲线，并加以分析。

4．用 X 射线衍射分析仪测量不同温度样品的 X 射线衍射图，并分析相结构。

整个实验内容，可分步进行。做每一个具体实验前必须阅读相关仪器设备的操作使用规程，必须先到实验室或车间熟悉将要使用的仪器设备，特别是仪器面板上的各种状态的设置，这将对设备的保护至关重要，并且对后面写实验报告也大有帮助。

五、实验报告

1．全部实验涉及 4 部分，第一部分是整个实验的基础，后面三部分根据实验者自己情况及实验室设备仪器侧重选取。但报告中应简明扼要地介绍实验样品的制备过程及制备环境。

2．用 SEM 观察磁性材料样品表面结构时，要清楚实验目的是分析样品在不同条件下（例如，不同时效处理情况、或对样品在不同腐蚀剂腐蚀后的金相观察结果）的金相信息，分析观察样品晶粒、晶界及各种吸出相，有条件的可与能谱仪（EDS）结合进行成分分析。

3．用 JDAW-2000C 型振动样品磁强计（VSM）测量样品磁特性曲线；测量磁滞回线时，注意各种参数的设置及测试报告；测量磁体的内禀磁特性（设被测样品的体积为 V，由于样品相对很小，被磁化后可将其视为磁偶极子。当样品按一定方式振动时，就等同于偶极子振

动，故可使放置在检测样品附近的检测线圈内磁通发生变化，从而产生感生电压，将这些电压放大并记录，再通过电压-磁矩的关系即可测量单位体积内的磁矩——磁化强度 $\boldsymbol{M}$，以及单位质量的磁矩——质量磁化强度 σ）。

4．X 射线衍射相结构图（X 射线衍射仪知识参考本书第 7 章）。由相结构图分析（在室温至 1000℃）磁体的 X 射线衍射峰位置及强度的变化；分析观察在温度升高过程中磁体合金主相及其他相的组成；并进一步分析随温度升高，晶胞的变化情况，由此说明，合金中各元素（Sm、Co、Fe、Cu 和 Zr）的分布变化。

对上述各实验结果进行分析讨论，并给出一定的理论解释。

六、思考题

1．本实验中每一个实验环节所使用的各种仪器设备有哪些需要注意的问题？

2．扫描电子显微镜（SEM）的基本工作原理是什么，主要用于做哪些分析？

3．JDAW-2000C 型振动样品磁强计在使用时有哪些注意事项？

4．本实验中主要讨论了哪些问题？从实验结果分析来看能否在技术上加以应用，或者说在某方面的性能可否做进一步改善，要改善这些性能还需要解决哪些问题？

实验 9　真 空 镀 膜

高真空镀膜是真空技术的一个重要方面，在工农业和科学研究中已经获得了广泛的应用。例如，在光学行业中用来制造各种增透膜、反射膜、干涉滤光膜、干涉分光膜等；电子工业中的半导体集成电路工艺，集成光学中的光波导，光逻辑元件的加工等都用到真空镀膜技术；计算机上存储和记忆用的磁性膜等均需要由真空镀膜及光刻工艺相结合完成；此外，薄膜光学这一新学科也因真空镀膜技术的发展才得以诞生。

一、实验目的

1．了解真空镀膜系统的基本原理、结构及工艺，巩固真空基础知识，了解真空技术的实际应用。

2．掌握真空镀膜机的使用方法及工艺条件，掌握石英玻片、陶瓷片等基片的加工、清洁方法。

3．掌握干涉显微镜的原理及测量方法，并用干涉显微镜测量薄膜的厚度。

4．在石英玻片、陶瓷片上镀铜（或铝、铁），制备 Fe_xCu_{1-x}（其中 x 常用体积比，分别取 0.10、0.15、0.25、0.30、0.35、0.50）薄膜。用干涉显微镜测量 Fe_xCu_{1-x} 膜的厚度，用四探针仪测量薄膜阻抗，用振动样品磁强计测量薄膜磁滞回线。

二、基础知识

在真空状态下将金属或非金属材料加热熔化（或升华）蒸发，这种向四周辐射的蒸发分子当接触到温度较低的被镀工件时，就在其表面凝结成一层薄膜，这种工艺称为真空镀膜，它属于物理气相淀积（PVD）技术的一种。常见的淀积技术还有电熔融金属的喷涂、化学淀积、辐射加热、微波加热、高频感应加热蒸发、阴极溅射等，这些方法一般也需要在真空状态下进行，也属于真空镀膜。本实验利用真空蒸发，在陶瓷基片（或玻片）上蒸镀铜（或铁）等材料。

真空蒸发镀膜设备主要由蒸发源、真空室、真空泵机组、复合真空计及电源等组成。其中蒸发源是关键部件，其温度要达到使蒸镀材料熔化的温度，不同蒸镀材料的熔点、蒸发温度不一样，因而对不同的蒸发材料要求选择不同的材料作加热器。实验中常用的电阻加热器形状有螺旋形、舟形，也可自行设计所需要的形状。

下面对蒸镀淀积的理论进行简单介绍。

1．气体分子热运动速度 v 的分布

在高真空及材料蒸气压小于 10^{-3} Pa 时，气体分子热运动速度 v 的分布可以用 Maxwell-Boltzmann 分布描述为

$$f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{M}{2RT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2\mathrm{e}^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \tag{S9.1}$$

式中，M 为气体分子的相对原子质量，T 为热力学温度，R 为气体常数。上式表明，气体分子的速度分布只取决于分子的相对原子质量 M 与气体的热力学温度 T 的比值。由 Maxwell-Boltzmann 分布还可知道，气体分子运动速度的三个分量 v_i（$i = x, y, z$）均满足分布函数

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{Mv_i^2}{2RT}} \tag{S9.2}$$

由式（S9.1）可以求出气体分子的平均速率为

$$v_{\mathrm{a}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{S9.3}$$

因此，不同气体分子的平均速率与 M / T 有关。

2．气体的压力

理想气体定律：气体分子运动论指出，气体的压力 p 与气体分子的动能，或者说是与气体的温度 T 成正比，即

$$p = \frac{n\pi M v_{\mathrm{a}}^2}{8N_{\mathrm{A}}} = \frac{nRT}{N_{\mathrm{A}}} \tag{S9.4}$$

式中，n 为单位体积内的分子数，N_{A} 为阿伏伽德罗常数，n / N_{A} 即为单位体积内气体分子的摩尔数。具有式（S9.4）所描述的性质的气体就属于理想气体。

3．单位面积上气体分子的碰撞频率

真空及薄膜技术中常用的另一个物理量是气体分子对于单位表面的碰撞频率，即单位面积上气体的能量。设想有一个薄膜用的衬底，在单位时间内，它的单位表面积上受到气体分子碰撞的次数应该正比于薄膜的沉积速度，其数值等于

$$\phi = \frac{n v_{\mathrm{a}}}{4} \tag{S9.5}$$

式中，v_{a} 和 n 分别表示分子的平均速率和气体分子的密度，因子 1/4 是对气体分子的运动方向和速度进行平均之后得出的一个系数。将式（S9.3）、式（S9.4）代入式（S9.5）中后求出

$$\phi = \frac{N_{\mathrm{A}} p}{\sqrt{2\pi MRT}} \tag{S9.6}$$

即气体分子的碰撞次数与压力成正比，但与温度和相对原子质量乘积的 1/2 次方成反比——克努森（Knudsen）方程。这是真空淀积技术中最常用的方程之一。

4．物质的蒸发速度

在一定温度下，每种液体或固体物质具有特定的平衡蒸气压。只有当环境中被蒸发的分压降低到了它的平衡蒸气压以下时，才可能有物质的净蒸发。根据式（S9.6），单位蒸发质表面上物质的净蒸发速率应为

$$\phi = \frac{\alpha N_{\mathrm{A}} (p_{\mathrm{s}} - p)}{\sqrt{2\pi MRT}} \tag{S9.7}$$

式中，α 为一个介于 0 和 1 之间的系数；p_s、p 分别为平衡气压和实际情况下的分压。当 $\alpha=1$，$p=0$ 时，ϕ 取最大值。上式的另一种形式为

$$\Gamma=\alpha(p_s-p)\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \tag{S9.8}$$

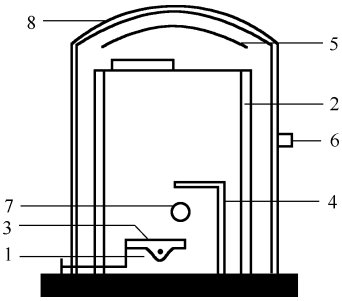
式中，Γ 为单位物质表面的质量蒸发速度。由于物质的平衡蒸气压随着温度的上升增加很快，因而对物质蒸发速度影响最大的因素是蒸发源的温度。

三、实验设备及实验过程

1．实验设备

本实验采用的是 DM-300B 型高真空镀膜机，为电阻式加热装置，其蒸发室结构如图 S9.1 所示。

（1）蒸发源：用于装载蒸发材料的加热器，具有高熔点和低挥发性，在蒸发温度下保持结构稳定，不易与蒸发材料发生化学反应等性质，通常采用大电流电阻升温。制作加热器的常用材料是钨（熔点：3382℃，蒸发温度：3309℃）、钼（熔点：2622℃，蒸发温度：2533℃）和铂（熔点：1774℃，蒸发温度：2090℃），加热器的形状多为螺旋形和舟形。若需蒸发高熔点材料（如二氧化硅，钨、钼、铌等），则用电子轰击加热。当被蒸发的金属或非金属加热预熔时，用遮板挡在蒸发源上方，以防止材料中的杂质沉积到基片表面。另外，当薄膜达到所需要的厚度时，也可使用遮板以控制膜层的厚度。



1—蒸发源；2—基片支架；3—遮板；4—离子轰击电极；5—烘烤设备；6—充气阀；7—观察窗；8—钟罩形蒸发室

图 S9.1　蒸发室

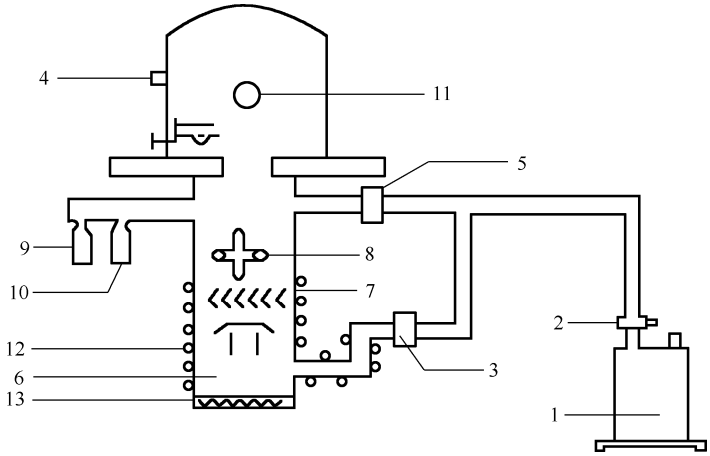
（2）离子轰击电极：是一个带有几千伏电位的纯铝电极，由调压器改变轰击电压，在低气压下进行辉光放电，由此产生的离子轰击基片及蒸发材料表面，以清除残留气体分子，提高镀膜质量。

（3）烘烤设备：是设在基片上方靠近钟罩顶部的一组电阻丝。通过烘烤基片，改善膜层结构、内应力和光学性质，提高镀膜质量，同时对钟罩也有加热除气的作用。真空器件由于长期放置在空气中，不可避免地在其表面吸附着许多气体，有时甚至渗入玻璃和金属内部，若在真空排气时不能完全排除，系统封闭后，将会慢慢释放出来，影响工作气体的成分和压强，因此在真空排气过程中，必须彻底地进行除气处理。

真空镀膜机的结构如图 S9.2 所示。

2．样品制备过程

（1）实验准备：接通总电源，开启充气阀对蒸发室充气，提升钟罩，用无水酒精擦拭真空室内壁及观察窗。真空室的清洁工作是指去除真空室器壁及器件表面的多余物质（如油、脂、灰尘等）或由化学反应产生的污染物（如氧化物、硫化物等），它们可能成为多余的气体源，导致难以获得高真空或破坏气体成分。污物释放的气体还可与放电管的阴极发生作用，使其毒化；特殊涂层表面受污后也可能剥落，因此真空清洁工作是十分重要的。



1—机械泵；2—低真空电磁阀；3—下管道阀；4—充气阀；5—上管道阀；6—油扩散泵；7—挡油板；8—高真空阀；9—热偶规管；10—电离规管；11—观察窗；12—冷却水管；13—电炉

图 S9.2　真空镀膜机

准备好镀膜所需的 Fe 粉和 Cu 粉，其纯度均优于 99.8%，（或根据实验要求，准备好镀膜所需材料）。本实验要研究 Fe_xCu_{1-x} 合金在不同组分时的磁学、电学性质，而真空镀膜每次只能镀一种比例，所以实验需分多次进行。第一次制备 $Fe_{10}Cu_{90}$，将 Fe 粉和 Cu 粉按 1∶9（体积比）的比例配置放入钼舟中。准备 12 个陶瓷基片（每组分两个以便观察比较），用蒸馏水擦洗后再用酒精和乙醚的混合溶液脱水擦拭直至基片表面光洁。烘干后用双面胶将基片粘在载物台上，安装上机器。

（2）真空镀膜机的操作步骤如下所述：

① 开总电源。

② 开磁力充气阀，对钟罩充气完毕关充气阀，升钟罩。

③ 安装蒸发源、蒸发材料及工件。

④ 扣下钟罩，开机械泵，低阀处在“抽钟罩”位置，接通低真空测量。

⑤ 机械泵对镀膜室抽真空至 1.3 Pa。

⑥ 接通轰击电路，调节针形阀，使真空压力保持在 1.3～6.7 Pa，调节轰击调压器，进行离子轰击，约 20 min，将调压器调回“0”，关针形阀。

⑦ 接通冷却水，将低阀推至“抽系统”，开扩散泵加热 40 min 后开高阀，待真空压力超过 1.3×10^{-1} Pa 时接通高真空测量；低真空测量切换至扩散泵前级测量。

⑧ 接通烘烤，调节好所需达到的温度。

⑨ 开工件旋转，调节前左门的调压器，在工件加热过程中使工件低速旋转，当蒸发时再调节至所需旋转速度。

⑩ 选好蒸发电极，接通蒸发电极，调节调压器，逐渐加大电流，开始初熔，用挡板挡住蒸发源，避免初熔杂质蒸发到工件上。

⑪ 加大电流开始蒸发，移去挡板进行镀膜。

⑫ 镀膜完毕转动挡板挡住蒸发源，迅速将回调压器至“0”（若还需镀其他成分，则选择电流分配器，使另一对电极工作，按步骤⑩～⑫进行。

⑬ 待工件冷却后关高真空测量，关高阀，低阀拉出到抽钟罩位置，停机械泵，对钟罩充气，开钟罩取零件，清洗镀膜室。

⑭ 需进行下一次镀膜时操作如下：

（a）操作同步骤③所述；（b）关钟罩，接通低真空测量，开机械泵，对镀膜室抽低真空；（c）操作同步骤⑥所述；（d）将低阀推至“抽系统”位置，开高阀，接通高真空测量，低真空测量换至前级测量；（e）操作同步骤⑧～⑬所述。

⑮ 需要停止镀膜机的全部工作时，先关高真空测量，停扩散泵，关高阀，将低阀拉出至“抽钟罩”位置，停机械泵，再对钟罩充气。在取出工件后，将钟罩及镀膜室内全部清洗干净，扣下钟罩，开机械泵对钟罩抽低真空 3～5 min，停机械泵，低真空磁力阀自动对机械泵充气，关闭总电源。20 min 后关断冷却水，结束薄膜制备工作。

四、实验内容

1．清洗真空镀膜室（钟罩）和基板，按设计准备好薄膜配方，并熟悉真空镀膜机。

2．制备 Fe_xCu_{1-x} 薄膜或铜膜，或其他膜，用干涉显微镜测量膜的厚度。

3．（选做）根据实验室仪器或设备选择用干涉显微镜测量 Fe_xCu_{1-x} 膜的厚度；或用四探针仪测量薄膜阻抗，或用振动样品磁强计测量薄膜磁滞回线。

五、实验报告

1．全部实验涉及 3 部分内容，第一部分是真空镀膜系统的基本原理，也是整个实验的基础，报告中应做一定的介绍。第二部分是真空镀膜的实际操作过程，报告要求写清楚薄膜制备过程及实验的环境条件。第三部分是检测部分，也是实验的最终目的。因此，要对上述各实验结果进行分析讨论，并给出一定的理论解释。

2．用干涉显微镜测量薄膜厚度，应简明扼要地介绍干涉显微镜的工作原理及测量方法，并计算薄膜的厚度，同时分析所测量薄膜厚度误差。

3．用四探针仪测量样品的薄膜阻抗，及相应的百分变化率。注意测量时各种参数的设置及测试报告。

4．应用振动样品磁强计（VSM）测量样品的磁滞回线时，注意 VSM 是一种高灵敏度的磁矩测量仪器。报告中应简明扼要地介绍该设备仪器的原理。用 VSM 测量各样品磁滞回线后，可利用所取得的磁滞回线图形，定性地分析 Fe 含量对样品磁滞回线的影响，以及矫顽力、饱和磁化强度、磁滞损耗随 Fe 含量的变化情况等。

六、思考题

1．由气体分子的速度分布证明：每摩尔气体的动能只与温度有关，它等于 $3RT/2$。

2．对不同的蒸发源，应怎样控制蒸镀薄膜的厚度？

3．干涉显微镜采用什么光源？干涉条纹是怎样产生的？

4．（选做）怎样通过磁滞回线图形，定性分析 Fe 含量对样品磁滞回线的影响，以及矫顽力、饱和磁化强度、磁滞损耗随 Fe 含量的变化情况？

实验 10　多晶体 X 射线衍射及德拜相的摄取与分析

1895 年，德国物理学家伦琴（Röntgen）发现了 X 射线。1912 年，劳埃（M. Von. Laue）发现了 X 射线的波长和许多晶体的原子间距为同一数量级，以及 X 射线通过晶体时的衍射现象。随后布拉格父子导出布拉格反射定律，从而奠定了 X 射线晶体学在物理、化学和材料科学中得以广泛应用的基础。

粉末衍射的基本原理是：当波长为λ的一束平行的 X 射线投射到取向完全任意的、数目很大的小晶体上（尺寸约为 1～10 μm）时，假设晶体中有一点阵平面（*hkl*）满足布拉格反射条件，反射线与（*hkl*）点阵平面成θ角，其反射线与入射线的夹角则为2θ，由于小晶体的取向是任意的，每一组（*hkl*）平面的衍射都形成相应以入射线为轴，顶角为 4θ的圆锥面，凡是晶面间距大于$\lambda/2$（即 $\sin\theta<1$ 的情况）、满足布拉格反射条件的点阵平面都可以获得相应的衍射线锥面。所有的粉末 X 射线衍射的实验方法都包括 X 射线源和用于正确记录满足布拉格定律的晶体衍射线的实验装置。对晶体衍射线进行分析，可以获得样品材料结构的许多信息，用 X 射线衍射仪进行物相分析是研究晶体结构和材料性能的重要方法。

一、实验目的

通过观察 X 射线受晶体点阵衍射现象，初步掌握 X 射线结构分析的基本方法——粉末法。要求：

1．拍摄一张铝（或铜）多晶粉末的德拜相。

2．对立方晶系衍射线进行指标化。

3．求出铝（或铜）的点阵常数，要求有 4 位有效数字。

二、基础知识

粉末衍射照相机法和 X 射线衍射仪记录衍射数据是目前用 X 射线研究晶体结构的两种主要方法。X 射线衍射仪与照相法不同，它是用对 X 射线辐射敏感的探测器，记录试样衍射结构的位置、强度和峰形，用以测定晶胞的点阵常数、原子位置和晶粒度以及应力、畸变等晶体的不完整性。除 X 射线源外，粉末衍射仪由测角仪和辐射探测器两部分组成。随着电子学、电子计算机、X 射线探测器以及精密加工技术的发展，X 射线衍射仪在各个领域得到了广泛的应用。但由于照相法设备简单，造价低廉，不需要高稳定的管压和管流的 X 射线源，所以目前 X 射线分析工作仍然有相当部分还是在用照相底片记录衍射线的位置、强度和峰形。据估计，目前世界上仍有德拜（Debye）-谢乐（Scherrer）、Bragg-Brentano、Guinier 等粉末衍射照相机共计约 30 000 余台在使用。因此，在该实验中我们主要介绍粉末衍射照相机的基本原理。

1．粉末衍射照相机及德拜相

粉末衍射法的基本原理是：用单一波长的 X 射线标志谱照射到取向完全任意的、数目很

大的小晶体上时，沿着一切可能取向的晶粒，就会获得粉末衍射花样，然后用固定照相底片接收多晶体中不同晶面（*hkl*）的衍射。将晶体看成由一定取向并平行排列的点阵平面构成，这些平面族有不同的晶面指数，对应间距为 d_1，d_2，d_3…一束平行的单色 X 光射线以掠射角 θ 投射到晶体上时，由于受到晶体内原子的电子散射，这些散射波在满足相干条件的方向上相互加强而在空间形成一定的衍射图样。设 X 射线波长为 λ，由布拉格（Bragg）公式可知，只有点阵平面间距 d 满足

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \text{（S10.1）}$$

的那些晶面才会产生衍射线束。

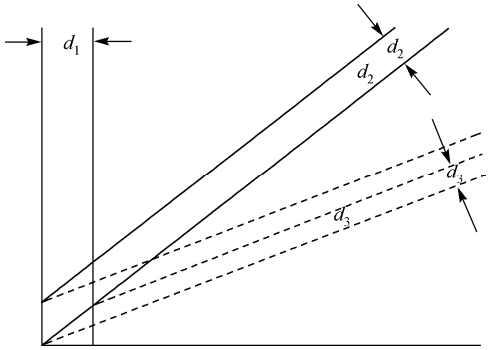


图 S10.1　晶体中不同（*hkl*）晶面对应不同的 d

因为晶体内与 X 射线以不同方位 θ 取向、具有不同 d 值的晶体平面很多，如图 S10.1 所示，将有不止一组晶体平面同时满足布拉格方程。除满足布拉格方程外，其他方向是不会有衍射线束的。

研究样品是多晶体粉末，每一颗粉末都由许多取向不同的单晶体组成，由于其内晶体取向的随机性，满足布拉格方程的衍射是沿着以入射光束为轴，半锥角为 2θ 的圆锥面进行的。晶体内有许多不同晶面指数的原子平面可以满足布拉格方程，其中除 $d < n\lambda/2$ 以外的晶面，都能产生这种衍射锥面，分别对应不同的 2θ 角，如图 S10.2 所示。

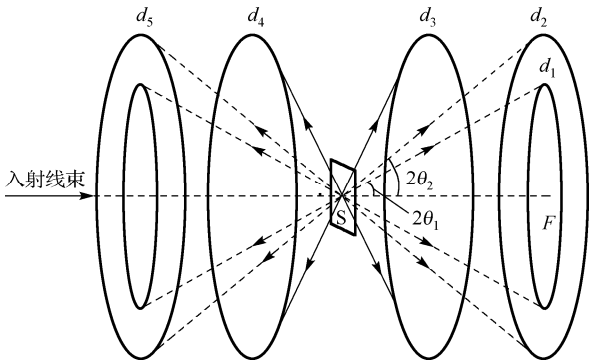


图 S10.2　粉末样品对 X 射线的衍射（S 为粉末试样）

如果在样品周围放置一环形感光胶片，如图 S10.3 所示，则按圆锥面前进的衍射光可使胶片感光而形成“环”状衍射条纹。

由于照相底片的装法不同，德拜–谢乐相机主要有对称型和反对称型两类装片方法。

（1）对称型：X 射线衍射线在照片上的分布是对称的，如图 S10.4 所示，图中左边的是照片相对入射线的位置，右边为展开的衍射照片。

（2）反对称型：在底片的直径位置开两个圆孔，分别位于入射和出射光栏的位置，以两个圆孔为中心，衍射线在其两旁对称分布，如图 S10.5 所示。照片的有效直径由圆孔两旁对称衍射线来确定。下面主要介绍这种装片的实验方法。

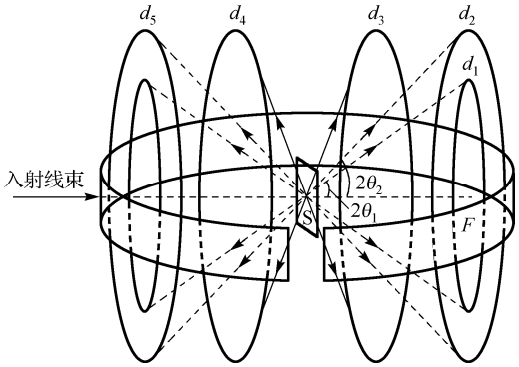
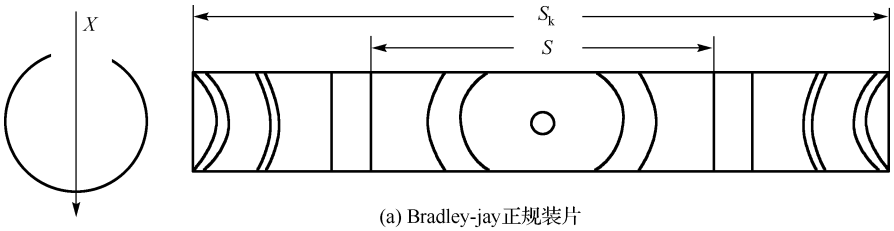
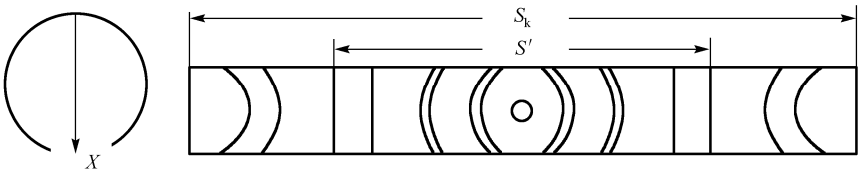


图 S10.3　样品周围放置一环形感光胶片

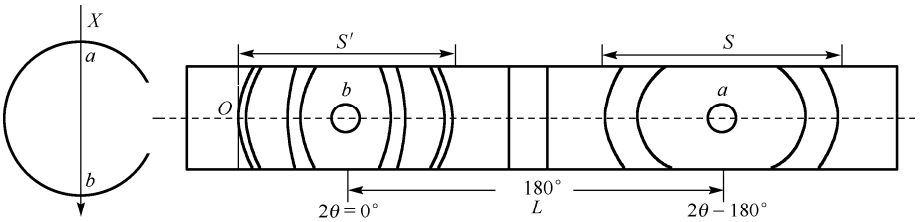


(a) Bradley-jay正规装片

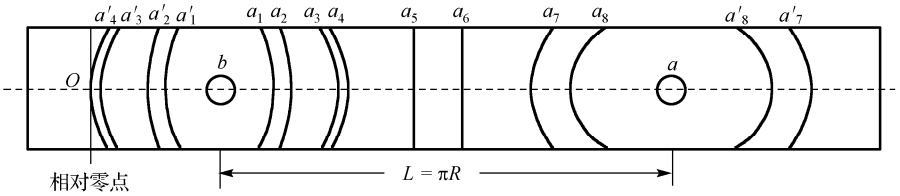


(b) Van Arkel背射装片

图 S10.4　对称型德拜–谢乐照相法底片安装位置



(a) 反对称型粉末照相法底处安装位置



(b) 圆筒底片拍摄照片展开示意图

图 S10.5　反对称型粉末照相法底片安装位置

底片上有两孔，开孔分别在底片的 1/4 和 3/4 位置处，为 X 射线的入射孔和出射孔。在出射孔 b 处 $2\theta=0°$，出射孔附近的衍射 $2\theta<90°$，称低角度衍射；在入射孔 a 处 $2\theta=180°$，$2\theta>90°$ 的衍射称高角度衍射。测出某一衍射线在底片距 b 点的弧长 s（或对称的两衍射线的弧长 a_i-a_i'），则该衍射线对应的 θ 角为

$$\theta=\frac{s}{2R}\ \text{（弧度）} \tag{S10.2}$$

或

$$\theta°=\frac{s}{2R}\cdot 57.3° \tag{S10.3}$$

一般地，德拜-谢乐照相机的直径（$2R$）设计为 50～200 mm，在特殊情况下直径可超过 200 mm，为使衍射线到相对零点的距离能方便地换算成衍射角，照相机直径（$2R$）常取 57.3 mm（76.4 mm 或 2×57.3 mm），即照片上相距 1 mm 分别相当于 1°、0.75°、0.5°。这样只要感光胶片紧贴照相机内壁安装，测出 s 即可求出 θ 角为

$$\theta°=s(\text{mm})\times 1°/\text{mm} \tag{S10.4}$$

已知 X 射线的波长为 λ，利用布拉格方程便可求得产生掠射角为 θ 的那条衍射线对应的晶面族的面间距 d。从而由衍射图中的全部衍射线可求出对应的面间距 d_i，于是由式（S10.1）得到一组 $\theta(s)\sim d$ 的数据。这组数据对晶体结构分析十分有用。

利用式（S10.4）计算得到的 θ 角可精确至 ±0.2°。但由于照相底片有一定厚度，且不一定能紧贴相机内壁或由于相机机械加工的误差而达不到所要求的精确度，为了消除这部分系统误差，必须求出相机的有效半径 R_{eff}。

如图 S10.5 所示，设 a、b 两点的距离为 $L=\pi R$，则有

$$\frac{s}{\pi R}=\frac{2\theta}{180°}\quad\rightarrow\quad\theta=90°\cdot\frac{s}{\pi R} \tag{S10.5}$$

若 $L=\pi R\neq 90$ mm，则 $\theta\neq s$。所以式（S10.5）可视为对式（S10.4）的修正。πR 值可由高角度所有衍射环和低角度所有衍射环的“圆”心（即 a、b 两点）坐标的差算出。

由于 X 射线底片上 a、b 处开有入射线和出射线孔，这就难以确定 a、b 两点的准确位置，但可用如下方法确定 a、b 位置的坐标：

以测长仪某刻度为相对零点，沿底片赤道（见图 S10.5 中虚线部分）读出各衍射线的坐标。于是得到底片周长，为

$$S=2\pi R=2Oa-2Ob=(Oa_8+Oa_8')-(Oa_1+Oa_1')$$

所以

$$R=\frac{1}{2\pi}[O(oa_8+Oa_8')-(Oa_1+Oa_1')] \tag{S10.6}$$

为了更准确地计算有效半径，常用所有高角度谱线和所有低角度谱线求得平均值再代入式（S10.6）。设 A'' 为高角度各对称谱线到零点距离之和的平均值，A' 为低角度各对称谱线到零点距离之和的平均值，将 A'' 和 A' 代入式（S10.6）则有

$$R_{\text{eff}}=\frac{1}{2\pi}(A''-A') \tag{S10.7}$$

由式（S10.1）可知，每一条谱线都对应一个 θ 角值，所以由式（S10.5）将 s 用照片上对

称谱谱线 $(a_n - a_n')$ 代替，即对低角度谱线有

$$\theta = \frac{1}{4R_{\text{eff}}}(a_i - a_i') \tag{S10.8}$$

对高角度谱线有

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{4R_{\text{eff}}}(a_i - a_i') \tag{S10.9}$$

由于对应每一条谱线都有一个面间距 d 值，从而由式（S10.1）得到一组 $\theta(s) \sim d$ 的数据，由此算出对应每一条线的 d_{hkl} 。

2．谱线的指标化

依据布拉格公式，只要存在一族晶面（hkl）与 X 射线的交角 θ_{hkl} 满足式（S10.1）就可以产生“反射”，在底片上能获得一对谱线；反之，每一对谱线也必须对应存在一族晶面（hkl）反射，找出每一对应的（hkl）的值称为谱线的指标化。

实际的晶体结构是很复杂的，但形式上总可以将它看成若干个相等、彼此平行而穿插在一起的简单结构。每一个简单结构产生衍射（或“反射”）的条件和总体的复杂结构产生衍射（或反射）的条件一致，只要满足布拉格方程就可以产生衍射（“反射”），但衍射的强度则由于结构不同而不同。这是因为所分解出来的各个简单结构的“反射”晶面，虽然都是相互平行的，但是并不重叠，在一起相互有一定间距，据此所“反射”出的“反射线”之间也存在着光程差，而且在一般情况下不等于波长的整数倍，因此相互干涉的结果会使衍射线强度减弱。在特殊情况下甚至完全抵消使衍射线消失，在这种情况下，尽管满足布拉格公式的晶面存在，但也不会有衍射线产生，这就是所谓的消光现象。可见，消光现象主要是由于实际晶体的复杂结构（即在基本晶面之间规则地插入中间晶面所致）所引起的。如体心立方结构除 8 个顶角上原子构成晶面外，在立方体中心的原子又构成一个插入的中间晶面。由于这个中间晶面的存在使得体心立方结构有些晶面的衍射不存在，这种消光现象依据晶体结构类型不同而显现出一定规律。例如，对体心立方结构能够产生衍射（或“反射”）的晶面，其面指数的平方和 $h^2 + k^2 + l^2$ 必须是偶数；而对面心立方结构，只有面指数（hkl）全是偶数或全是奇数才能产生“反射”，奇偶混合的不能产生衍射；对简单立方结构，不存在消光现象，即满足吴里夫-布拉格方程的任意面都可以产生“反射”。表 S10.1 给出了立方晶系中三种结构类型可能产生衍射（或“反射”）的各晶面的干涉指数。

表 S10.1　衍射环在面心立方和体心立方晶体中出现的规律

衍射面指数（h, k, l）	100	110	111	200	210	211	220	221 300	310	311	222	320
$h^2 + k^2 + l^2$ 简单立方	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13
面心立方			—	—			—			—	—	
体心立方		—		—		—	—		—		—	
衍射面指数（h, k, l）	321	400	322 410	330 411	331	420	421	332	422	430 500	431 510	333 511
$h^2 + k^2 + l^2$ 简单立方	14	16	17	18	19	20	21	22	24	25	26	27
面心立方		—			—	—						—
体心立方	—	—	—	—		—		—	—		—	

注：有“—”者为出现衍射环的指数。

由表 S10.1 可知，简单立方结构中，每个（*hkl*）晶面只要满足布拉格条件都应该有“反射”。所以各条谱线的 $h^2+k^2+l^2$ 值应该是自然数，但是 $h^2+k^2+l^2$ 不可能有 7、15、23 等，因为（*h*，*k*，*l*）必须是整数，如果 $h^2+k^2+l^2$ 有 7、15、23 等数出现，就不能保证 *h*、*k*、*l* 全是整数。

体心立方结构中，各条谱线的 $h^2+k^2+l^2$ 值，由于消光规律决定它们必须全是偶数，所有奇数都不能出现。

面心立方结构中，$h^2+k^2+l^2$ 值出现的规律是 3、4、8、11、12、16…可见晶体结构不同，其各谱线 $h^2+k^2+l^2$ 值出现的规律也不同，反过来可以依据此规律来判定晶体的结构类型。

指标化的方法很多，下面介绍一种（只适用于立方晶系的）较简便的方法，由立方晶系晶面间距 *d* 与晶格常数 *a*、晶面指数 *h*、*k*、*l* 之间的关系 $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ 和 $2d\sin\theta=n\lambda$，有

$$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) \tag{S10.10}$$

根据底片上每条谱线的 θ_{hkl} 值，可求出一系列 $\sin^2\theta_{hkl}$ 值，即

$$\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2+k_1^2+l_1^2)$$

$$\sin^2\theta_{h_2k_2l_2}=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h_2^2+k_2^2+l_2^2)$$

$$\vdots$$

$$\sin^2\theta_{h_nk_nl_n}=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h_n^2+k_n^2+l_n^2)$$

如果选取某一条谱线作为基准线（如选第一条谱线），并且把每条谱线的 $\sin^2\theta_{h_nk_nl_n}$ 与基准线 $\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}$ 相比，则有

$$\frac{\sin^2\theta_{h_nk_nl_n}}{\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}}=\frac{h_n^2+k_n^2+l_n^2}{h_1^2+k_1^2+l_1^2} \tag{S10.11}$$

必然是一系列整数比，而且这个整数比的规律必然满足上述各种结构整数比规律。如果是体心立方即为 2、4、6、8、10…如果是面心立方即为 3、4、8、11、12、16、19…一旦晶体结构类型确定，便可以依据表 S10.1 查出每一条谱线对应的晶面干涉面指数（*hkl*），这样根据公式 $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$，对应每一条谱线都可以算出一个晶格常数 *a* 值。

以上讨论是对立方晶系而言，对于其他各晶系面间距和半衍射角与晶格常数和晶面指数之间的关系各不相同。例如，对不同晶系，其晶面间距与点阵参数的关系如下。

（1）立方晶系：

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

$$\sin^2\theta=\left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}\right)$$

（2）正方晶系：

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}\quad 或\quad d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2/(c/a)^2}}$$

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}\right)$$

（3）六方晶系：

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}\quad 或\quad d=\frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2/(c/a)^2}}$$

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2}\right)$$

（4）正交晶系：

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}\right)$$

三、实验仪器

1．X 射线发生器

X 射线多晶衍射仪的 X 射线发生器是高稳定度的。它由 X 射线管、高压发生器、管压管流稳定电路和各种保护电路等部分组成。

X 射线管：衍射用的 X 射线管实际上都属于热电子二极管，有密封式和转靶式两种。前者最大功率不超过 2.5 kW，视靶材料的不同而异；后者是为获得高强度的 X 射线而设计的，一般功率在 10 kW 以上。密封式 X 射线管的结构如图 S10.6 所示。X 射线管工作时阴极接负高压，阳极接地。灯丝附近装有控制栅，使灯丝发出的热电子在电场的作用下聚焦轰击到靶面上。阳极靶面上受电子束轰击的焦点便成为 X 射线源，向四周发射 X 射线。在阳极一端的金属管壁上一般开有 4 个射线出射窗口，实验利用的 X 射线就是从这些窗口得到的。密封式 X 射线管除了阳极一端外，其余部分都是由玻璃制成的。管内抽至高真空（1×10^{-3} Pa），高真空可以延长发射热电子的钨质灯丝的寿命，防止阳极表面受到污染。早期生产的 X 射线管一般用云母片作为窗口材料，而现在的衍射用 Be 片（厚度为 0.25～0.3 mm）作为射线管窗口的材料，Be 片对 MoK_α、CuK_α、CrK_α 分别具有 99%、93%、80%左右的透过率。

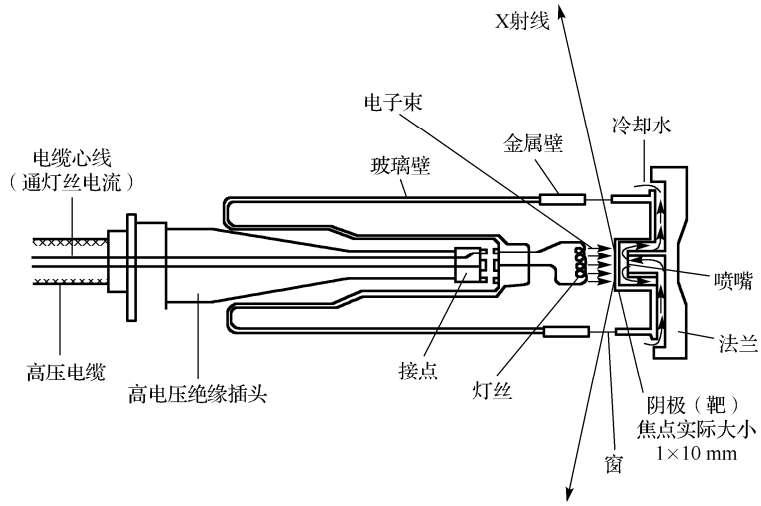


图 S10.6　密封式衍射用 X 射线管结构示意图

阳极靶面上受电子束轰击的焦点呈细长的矩形状（称线焦点或线焦斑），从射线出射窗中心射出的 X 射线与靶面的掠出角为 6°。因此，从出射方向相互垂直的两个出射窗观察靶面的焦斑，看到的焦斑形状是不一样的。由出射方向垂直焦斑长边的两个出射窗口观察，焦斑成线状，称为线光源；由另外两个出射窗口观察，焦斑如点状，称为点光源。粉末衍射仪要求使用线光源，因而给衍射仪安装管子的时候，必须检查所使用的 X 射线出射窗是否为线焦点方向（管子上有标记）。此外，还应选择适当的掠射角（要求测角仪或相机相对于靶面平面要有适当的倾斜角）。

密封管靶面的电子束焦点有 3 种规格：①细焦点 $0.4\times8\ \mathrm{mm}^2$；②普通焦点 $1\times10\ \mathrm{mm}^2$；③大焦点 $2\times12\ \mathrm{mm}^2$。常用的规格是普通焦点，实际上细焦点管更适用于衍射仪。X 射线管的额定功率因靶面的种类及厂家而异，表 S10.2 给出了各种靶材的密封 X 射线管的额定功率。长时间连续运行时，建议使用功率在额定值的 80%以下，有利于管子寿命的延长。

表 S10.2　密封式 X 射线管的额定功率

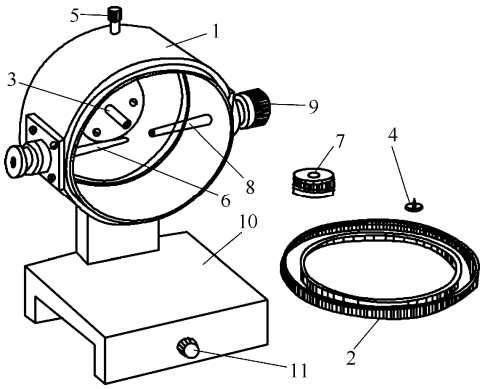
额定功率 / 靶材种类 / 焦点规格	W	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
细焦点 $0.4\times8\ \mathrm{mm}^2$	2.0 kW	2.0 kW	1.5 kW	1.3 kW	0.9 kW	1.3 kW
普通焦点 $1\times10\ \mathrm{mm}^2$	2.4 kW	2.4 kW	2.0 kW	1.8 kW	1.5 kW	1.8 kW
大焦点 $2\times12\ \mathrm{mm}^2$	2.7 kW	2.7 kW	2.7 kW	2.7 kW	2.2 kW	2.7 kW

X 射线管消耗的功率只有很小一部分转化为 X 射线的功率，99%以上都转化为热能而消耗掉，因此 X 射线管工作时必须用水流从靶面后面加以冷却，以免靶面熔化毁坏。为提高靶与水的热交换效率，冷却水流是用喷嘴喷射在电子焦点的背面上的，流量要求大于 3.5 L/min。X 射线发生器的停水报警保护电路必须可靠。

2．德拜-谢乐相机结构

德拜-谢乐相机结构如图 S10.7 所示。德拜-谢乐相机照相法：采用感光底片来检测衍射线的方向和强度。有多种各具特点的衍射照相机，它们的区别在于所采用的衍射几何不同以及

感光软片的安放相对于样品的几何关系的不同。历史最悠久的粉末照相机（Debye-Scherrer 照相机）和各种平板照相机，均属于平行光束型，前者软片以圆柱面状安放，样品处于柱面的轴上，X 射线垂直柱面轴线射到样品上。



1—机身；2—盖；3—样器架；4—样品座；5—调节螺杆；6—光阑；7—镜头罩；
8—吸收锥；9—荧光屏；10—相机座；11—固紧螺丝

图 S10.7　德拜-谢乐（Debye–Scherrer）照相机

四、实验内容与要求

1．粉末试样制备

拍摄多晶体德拜相多采用圆柱形试样，其直径为 0.3～1.0 mm。欲得到锐度好的衍射线，试样直径要小（0.2～0.5 mm），但欲缩短照相时间，直径要粗（0.6～1.0 mm）。

为得到连续的德拜环，待测样品粒度应小于 45 μm，以增加参与衍射的晶粒的数目。试样可用玛瑙乳钵研成粉末或用锉刃制成粉末，在真空中进行消应力退火，最后通过 270～350# 粉筛进行筛选。

粉末装入直径为 0.5～1.0 mm 的胶管中制成圆柱形试样。胶管制法如下：将直径约为 0.5 mm 的铜丝插入丙铜溶解的赛璐珞胶中，极缓慢而均匀地将铜丝抽出，胶液即附在铜丝上，晾干后，将铜丝两端加应力使之伸长，胶管即与铜丝脱离，但不要将铜丝拔出。

将铜丝从胶管中拉出 2～3 mm 后，剪下长约 10 mm 的一段，用镊子将胶管推出约 6 mm，将粉末样品装入 6 mm 长的空管内，用胶封好口即成。

直径为 0.5 mm 左右的丝状试样也可直接使用。根据需要，试样也可制成平板形的，尺寸由所用相机决定。

2．德拜相机的调整与安装底片

（1）调整相机：为了消除照相过程中由于样品偏离相机中心而引起的系统误差，将试样垂直插入相机的试样台，并调整样品于照相机的中心轴上，让光线透过入射光阑射入，从荧光屏上观察试样。转动样品台时，试样应在视场中心并仅绕自身的轴转动，否则，调整位置，并校正试样的垂直度以达到要求。

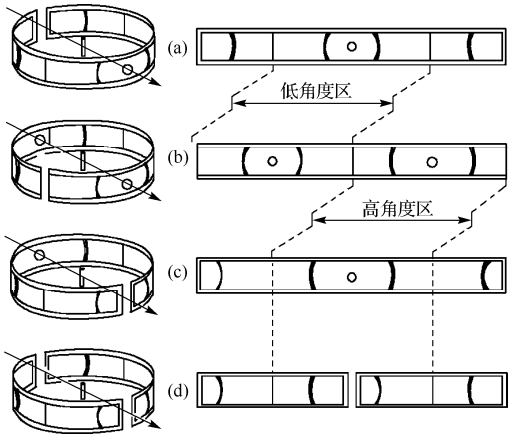
（2）安装底片：相机调好后，在全黑暗室中装上底片。此时，在暗室中取下两个光阑，

松开卡片螺丝，将底片卷成环状，环口对着卡片螺丝，将底片沿相机内壁插入，用手指在边缘检查底片是否紧贴相机壁，然后将卡片螺丝推至极端位置将底片嵌紧。再把入射、出射光阑插回原处，盖好相机盖。全部操作必须谨慎，不得碰动试样。

（3）调整相机台：选择适当的滤光片，将相机装在相机台上。按操作规程开动 X 射线机。在 10 kV 及 3 mA 的工作条件下，观察相机的荧光屏上 X 射线斑点中是否能看到试样的影子。若看不到斑点，则需调整相机台的位置以达到要求。此步骤需在教师指导下进行，并带上铅玻璃眼镜以防 X 射线。无论如何，不得让身体任何部位直接暴露在 X 射线照射之下。各部分调整好后，开始曝光。

曝光结束后，应先关闭 X 射线窗口，再以相反顺序关闭机器，冷却水延迟一段时间后关闭，最后取下相机到暗室进行显影、定影，然后晾干。

图 S10.8 所示为用不同的底片安装方式获得的德拜图。



(a) 对称式；(b) 不对称式；(c) 倒置式；(d) 半分式

图 S10.8　用不同的底片安装方式获得的德拜图

3．辐射的选择

在多晶体摄照中，所使用的特征 X 射线都是 K 系的，但究竟采用哪种阳极靶的 K 系辐射，参见表 S10.3。

表 S10.3　射线结构分析中常用阳极 K 系辐射

靶　材	原子序数	波长（Å）				K 吸收限（Å）	K 系激发电压 V_s（kV）	适宜的工作电压（kV）
		$K_{\alpha1}$	$K_{\alpha2}$	K_{α}^{*}	K_{β}			
Cr	24	2.289 70	2.293 61	2.291 00	2.084 87	2.070 20	5.98	20～25
Fe	26	1.936 04	1.939 98	1.937 36	1.756 61	1.743 46	7.10	25～30
Co	27	1.788 79	1.792 85	1.790 26	1.620 79	1.608 15	7.71	30
Ni	28	1.657 91	1.661 75	1.659 19	1.500 14	1.488 07	8.29	30～35
Cu	29	1.540 56	1.544 40	1.541 84	1.392 22	1.380 59	8.86	35～40
Mo	42	0.709 30	0.713 59	0.710 73	0.632 29	0.619 78	20.0	50～55
Ag	47	0.559 41	0.563 80	0.570 87	0.497 07	0.485 89	25.5	55～60

注：$\lambda_{K_\alpha}=(2\lambda_{K_{\alpha1}}+\lambda_{K_{\alpha2}})/3$。X 射线的相对强度与产生该射线时能级的跃迁机遇有关。从 L 层跃迁到 K 层的机率最大，所以 K_α强度大于 K_β的强度，而在 K_α线中，$K_{\alpha1}$ 的强度又大于 $K_{\alpha2}$ 的强度。$K_{\alpha2}$、$K_{\alpha1}$ 和 K_β三线的强度比约为 50∶100∶22。考虑到 $K_{\alpha1}$ 的强度是 $K_{\alpha2}$ 强度的两倍，所以，K_α的平均波长应取两者的加权平均值。

4．滤光片的选择

所有阳极靶的 K 系射线都含有 K_α和 K_β两部分。K_β较弱，仅为 K_α的 1/5 左右，故结构分析用 K_α射线，但 K_β射线给分析带来干扰，必须用滤光片滤除。滤光片一般选用原子序数低于阳极靶元素一个单位的金属薄片，例如，若阳极靶为 Cu，就选用 Ni 金属薄片为滤光片。滤光物质的吸收限正好处于入射的 K_α和 K_β射线波长之间。当入射线通过滤光片时，K_β被大量吸收，而 K_α则轻易通过。滤光片的选用参见表 S10.4。

表 S10.4　滤光片的选用表

阳极物质及其原子序数	滤光物质及其原子序数	滤光片厚度（μm）	K_β谱线的穿透度 I / I_0(%)
V(23)	Ti(22)	10.7	5.6
Cr(24)	V(23)	8.9	5.9
Mn(25)	Cr(24)	8.0	5.9
Fe(26)	Mn(25)	8.9	9.1
Co(27)	Fe(26)	8.8	8.3
Ni(28)	Co(27)	8.4	3
Cu(29)	Ni(28)	9.3	9.5
Mo(42)	Zr(40), Nb(41)	3.7, 26	14, 15
Ag(47)	Rh(45), Pd(46)	25	15, 16.5

五、实验报告

1．阐明 X 射线发生原理和布拉格公式的推导及其物理意义。用多晶体粉末法拍摄 X 射线衍射图样，对 X 射线波长有什么要求？X 射线标志谱波长与什么有关？

2．阐明滤光片的作用及如何根据 X 光管选用滤光片，照相条件如何确定。

3．测量与数据处理。

4．阐明如何确定试验样品的点阵常数。

六、思考题

1．为什么宜选用高角度衍射线的参数计算点阵常数？试从 a 的误差分析进行说明。

2．如果试样在相机中没有转动，对德拜相中衍射线有什么影响？

实验 11　用 X 射线衍射仪进行物相分析

X 射线衍射仪与照相法不同，它是用对 X 射线辐射敏感的探测器，记录试样衍射线的位置、强度和峰形，用以测定晶体的点阵常数、原子位置和晶粒度以及应力、畸变等晶体的不完整性。粉末衍射仪除 X 射线源外，由测角仪和辐射探测器两部分组成。X 射线辐射探测器主要有气体电离计数器、闪烁计数器和半导体计数器三种类型。

由于衍射仪具有测量快速、准确等优点，20 世纪 50 年代后，X 射线衍射仪得到了普遍应用，在许多领域里取代了照相法。随着现代电子学、集成电路、电子计算机和工业电视等先进技术进一步与 X 射线衍射技术的结合，在衍射仪上配备各种不同功能的测角仪或附件，并与相应的控制和计算软件配合，衍射仪便可执行各种特殊功能的衍射实验。例如，小角散射测角仪、应力分析测角仪、薄膜衍射附件、高温衍射和低温衍射附件等。利用这些附件可进行 X 射线衍射物相定性分析、定量分析、峰形分析、晶粒大小测量、晶胞参数的精密修正、指标化、径向分布函数分析等。

一、实验目的

1．了解 X 射线衍射仪结构、工作原理及使用方法。

2．通过实验学会使用 PDF 卡片及索引对测试样品物相进行（定性/定量）分析的基本方法。

3．制备 Fe-Cu 颗粒膜，用 X 射线衍射仪（XRD）测定退火颗粒膜样品衍射谱，应用谢乐（Scherrer）公式对衍射峰进行半峰宽分析，测定出平均晶粒大小。

4．测量基底（Al_2O_3）的晶格常数。

二、实验原理

1．物相分析特点

当对物质的性质进行研究时，不仅需要知道它的元素组成，更为重要的是了解物相组成。一般化学分析可以得出组成物质的元素种类及其含量，但却不能说明其存在的状态。例如，由化学分析可知某晶体混合物由 Ca^+、Na^+、Cl^- 及 SO_4^{2-} 离子组成，但不确定究竟是哪两种晶体的混合物。与化学分析不同，X 射线衍射分析指出的是“相”，而不是元素，当然，若待测样品为单质元素或其混合物时，X 射线物相分析所指出的就是元素，因为此时它们就是物相。但当元素相互组成化合物或固体时，所指示的则是化合物或固体，如上例中 X 射线衍射分析的物相就能直接确定它们到底是 $CaSO_4$ 和 NaCl 还是 $NaSO_4$ 和 $CaCl_2$。

在冶金学和金属学中也经常有这样的问题。碳钢的主要成分是铁和碳，但更重要的是了解在各种具体条件下它们究竟由哪些物相组成，是渗碳体、奥氏体还是其他物相。在金相分析夹杂物可析出相时也经常遇到同样的问题，无法得出肯定的结果。要解决这类问题，用 X 射线衍射分析法最为有效、最确切。而在分析同素异构体时，还没有其他更有效的方法，但用 X 射线衍射分析便可区分。

2．X 射线衍射物相分析的依据

每种结晶体物质都有其特定的结构参数，包括点阵类型、晶胞大小、单胞中原子的数目及其位置等，而这些晶体微观结构精细参数在 X 射线衍射图谱上都有着一一对应的关系，任何一种晶态物质都有自己独特的 X 射线衍射图，就像人的指纹一样，是每种物质的特征，而这一特征不会因为与其他物质混合在一起而发生变化，这就是 X 射线衍射法进行物相分析的依据。

如果拍摄了大量标准理想物质的衍射图样，则物相分析就变成了简单的对照工作，但这种做法，就需要储存巨量的图样，因而将已知的和未知的图样一一对比也是非轻而易举之事。

由布拉格（Bragg）方程知道，晶体的每一衍射都必然和一组间距为 d 的晶面组相联系，即

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{S11.1}$$

另一方面，某晶体的每一衍射的强度 I 又与结构因子 F 模量的平方成正比，即

$$I = I_0 \cdot K \cdot |F|^2 \cdot V \tag{S11.2}$$

式中，I_0 为单位截面面积上入射线的功率；V 为参与衍射晶体的体积；K 为比例系数，与诸多因素有关。上式的条件可参考第一篇 X 光技术部分。我们知道，每种晶体结构中可能出现的 d 值是由晶胞参数 a_0、b_0、c_0、α_0、β_0、γ_0 所决定的，它们决定了衍射的方向。$|F|^2$ 也是由晶体结构决定的，它是晶胞内原子坐标的函数，它决定了衍射的强度。即 d 和 $|F|^2$ 都是由晶体结构所决定的，因此每种物质都有其特有的衍射图谱。由此可以肯定，混合物的衍射图谱不过是其各组成物质物相图谱的简单叠合，我们必定可以通过对混合物衍射图的解释、辨认，进行物相鉴定。从式（S11.2）可以看出：每一衍射线的强度还与 V 有关，混合物的情况则还应与该衍射线所对应物相的含量有关，可见 X 射线衍射方法不仅能对物相进行定性的鉴定，还可以完成定量的测定。

3．物相定性鉴定

通常只要辨认出样品的粉末衍射图谱分别和哪些已知晶体的粉末衍射图“相关”，就可以判定该样品是由哪些晶体混合组成的。这里的“相关”包括两层含义：

（1）样品的图中能找到组成物相对应出现的衍射峰，而且实验的 d 值和相对应的已知 d 值在实验误差范围内一致。

（2）各衍射线相对强度顺序原则上也应该是一致的。

显然，要把这一原理顺利地付诸应用，需要积累大量的各种已知化合物的衍射图数据资料作为参考标准，而且还要有一套实用的查找对比方法，才能迅速完成未知物衍射图的辨认、解释，得出其物相组成的鉴定结论。

作为 X 射线衍射参考标准的基本要求是：它必须是一种纯物质自身的以及所用记录方法的真正代表，衍射图必须有良好的重现性；该物质必须是单相的，是经过精密的化学组成分析后确定其化学式的。目前，这种参考标准图不仅能通过实验得到，而且也能通过计算机计算得到。

现在，内容最丰富、规模最庞大的多晶衍射数据库是由 JCPDS（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）编纂的《粉末衍射卡片集》（PDF）。1938 年，Hanawalt、Rinn、Fraval

三人系统地发表了第一批约 1000 余种重要化合物的粉末衍射数据（每物一卡），并提出了一种简单的数据检索方法。在此基础上，1942 年，美国材料试验学会（ASTM）和美国 X 射线与电子衍射学会（美国晶体学会的前身）联合编辑出版了第一版 PDF 卡（又称为 ASTM 卡片集），收集有约 2800 种化合物的数据，为 X 射线衍射物相鉴定方法的应用准备了条件。而后 PDF 卡不断增补修订，自 1957 年起，每年增补一批数据卡片，称为一“集”（set），并删除一批旧的数据卡。同时，参加编纂工作的专业协会也陆续增加，至 1964 年，正式成立了国际 JCPDS 协会专门负责 PDF 卡的编纂审订工作，故现在 PDF 卡又称为 JCPDS 卡片集。1950 年，PDF 卡扩充到约 4000 种化合物；至 1971 年，已有 21 集，化合物超过 21 500 种；至 1987 年，增至 37 集，化合物总数超过 50 000 种。PDF 数据卡片的数目现在以每年 2000 张的速度增长，并且增长速度越来越快。目前，见到的完整版 PDF2 为 2004 年版，共有 1～54 组、65 组、70～89 组卡片，在 PDF2 中共计 14 万多张卡片，这些卡片按类保存在不同的子库中。截止到 2006 年 PDF2 数据库共收集约 186 107 个化合物衍射数据，并由原来的印刷卡片发行改为 CD-ROM 电子版本。

JCPDS 编有多种形式的 PDF 卡索引，可以通过多种方法进行检索，这是使用这一丰富数据库的钥匙。 此外，还有不少专题的粉末衍射数据集，例如关于矿物的甚至某一范围的矿物（如黏土矿物、稀土矿物、盐矿物以及分散元素矿物等）的专集，在一些专门鉴定的工作中使用起来是很方便的。

现在可以使用计算机进行 PDF 卡检索，自动解释样品的粉末衍射数据，在本实验中我们用 MDI Jade 软件对 X 衍射图谱进行分析。但必须注意的是，计算机的应用并不意味着可以降低对分析者工作水平的要求，它只能帮助人们节省查 PDF 卡片的时间，给人们提供一些可供考虑的答案，正式的结论必须由分析者根据各种数据资料加以核定才能得出。

三、实验装置及其使用方法

X 射线衍射仪主要包括：X 射线发生器、测角仪、X 射线探测器。

1．X 射线发生器

X 射线发生器中的核心部分主要由 X 射线管、高压发生器、管压管流稳定电路、各种保护电路以及冷却阳极用的水循环系统等组成。有关 X 射线产生的原理可参见实验 9 和第一篇 X 光技术部分。

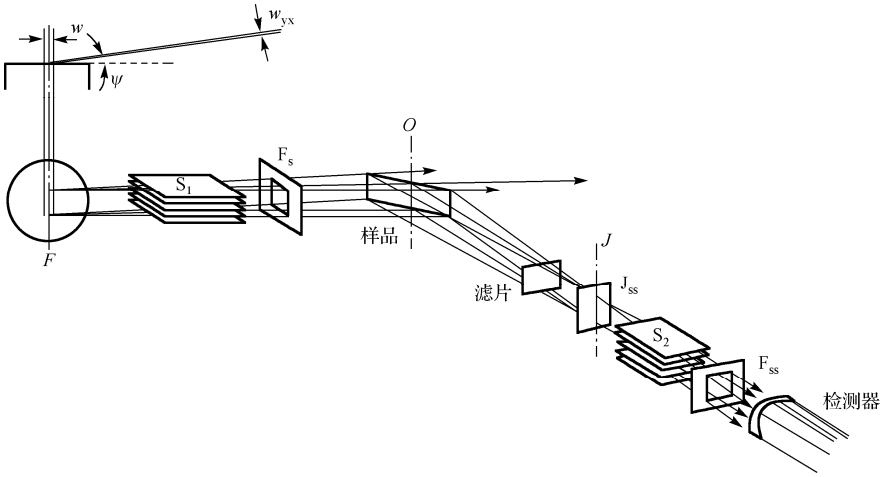
2．测角仪的光路系统

测角仪是衍射仪上最精密的机械部件，用来精确测量衍射角。图 S11.1 所示为“卧”式测角仪的光路，扫描圆平行水平面；“立”式测角仪的光路与此类似，不同的是其扫描圆垂直于水平面。X 射线源使用线焦点光源，线焦点与测角仪轴平行。测角仪的中央是样品台，样品台上有一个作为放置样品时使样品平面定位的基准面，用以保证样品平面与样品台转轴重合。样品台与检测器的支臂围绕同一转轴旋转，即图 S11.1 所示的 *O* 轴。

（1）测角仪光路上配有一套狭缝系统：

① Sollar 狭缝：即图 S11.1 中的 S_1、S_2，分别设在射线源与样品和样品与检测器之间。Sollar 狭缝是一组平行薄片光阑，实际上是由一组平行等间距的、平面与射线源焦线垂直的金

属薄片组成，用来限制 X 射线在测角仪轴向方向的发散，使 X 射线束可以近似地看作仅在扫描圆平面上发散的发散束。（国产 XD-3）X 射线多晶衍射仪的 Sollar 狭缝的全发射角（2×薄片间距/薄片长度）为 4.5°。小的轴向发散引起的衍射角测量误差较小，峰形畸变也较小，减小轴向发散角有利于获得较佳的峰形、较佳的衍射角分辨率。



F—X 射线源焦线；S_1、S_2—第一、第二平行箔片光阑；F_S—发散狭缝；*J*—接收狭缝中线；J_S—接收狭缝；J_{SS}—防散射狭缝；*O*—测角仪转轴线；距离 $FO = OJ$

图 S11.1　测角仪的光路系统

② 发散狭缝：即 F_S，用来限制发散光束的宽度。

③ 接收狭缝：即 J_S，用来限制所接收的衍射光束的宽度。

④ 防散射狭缝：即 F_{SS}，用来防止一些附加散射（如各狭缝光阑边缘的散射，光路上其他金属附件的散射）进入检测器，有助于减小背景。

后三种狭缝都有多种宽度的插片可供使用时选择。滤波片一般设置在样品与接收狭缝之间。

（2）整个光路系统应满足如下要求：

① 发散、接收、防散射等各狭缝的中线、X 射线源焦线以及 Sollar 狭缝的平行箔片的法线等均应与衍射仪轴平行，并且它们的高度的中点以及检测器的窗口中心、样品的中心、滤波片的中心等均应在衍射仪的扫描平面上。发散、接收、防散射等狭缝的中线位置不因更换狭缝插片（改变狭缝的宽度）而改变。

② 自 X 射线源焦线 *F* 到衍射仪轴 *O* 的距离和 *O* 到接收狭缝中线 *J* 的距离相等，即 $FO = OJ$，以 *F*、*O*、*J* 三线严格共一平面时的位置作为 $2\theta = 0°$ 的位置。发散狭缝的中线亦应在这个平面上。

③ 样品表面平面以 *O* 轴转动，且恒与 *O* 轴重合。当 *J* 做连续转动时，其转动的角速度与样品表面转的角速度之比为 2∶1，以样品表面平面与 *F* 及 *J* 严格共一平面时的位置为接收狭缝对样品做 2∶1 跟随转动的起始位置（亦称 θ 的零度位置），在这个位置上入射 X 射线光束正好掠过样品表面。

可见，当上述要求满足后，无论入射 X 射线束对样品表面的 θ 角取何值，衍射的 X 射线束都能近似地聚焦进入接收狭缝中，而衍射角 θ 就等于接收狭缝自零度位置起转过的角度的一半。

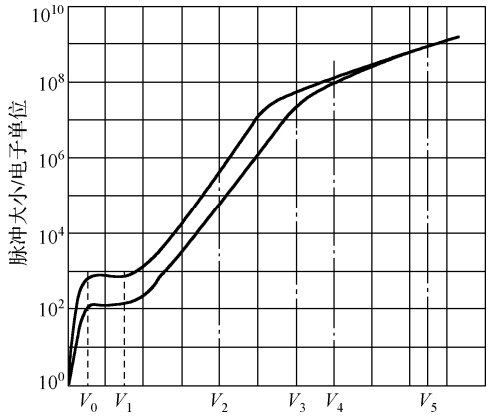
测角仪的检测器转臂和样品台的驱动采用齿轮、螺杆传动。螺杆每转动一圈，主齿轮转动一个齿，每齿的角间隔为 1°。螺杆上带有一游标度盘，游标分 100 小格，故角度可以读准至 0.01°。测角仪 θ 或 2θ 分度的准确度，可以用标准多面柱体或经纬仪标定，可将角度校正至小于 1″～2″。

3．X 射线探测器

X 射线探测器是 X 射线衍射仪的重要组成部分，它包括换能器和脉冲形成电路。换能器将 X 射线光子能量转变为电流，脉冲形成电路将电流转变为电压脉冲，并被计数器所记录。常用 X 射线探测器主要有气体电离计数器、闪烁计数器和半导体探测器。下面分别进行简单介绍。

（1）气体电离计数器

气体电离计数器由充气的圆筒保护罩和两个电极所组成，有电离室、盖革-米勒和正比计数器三种类型。所充的气体是一个大气压或比一个大气压稍低的惰性气体（如氩、氪、氙）和少量的猝灭气体（如 10%的甲烷或 1%的氯气）。特征 X 射线通常具有足够的能量使惰性气体分子电离，例如，CuK_α 辐射的光子能量是 8040 eV。电离一个氩原子只需 29 eV，所以每吸收一个 X 射线光子，可产生 277 个离子对，电离一个氙原子约需 20.8 eV，每吸收一个 CuK_α 辐射光子，可产生 386 个离子对，所产生的离子对中的电子在两个电极电势差的作用下，向阳极加速运动，这些电子在高速运动过程中可再与其他气体分子碰撞，引起更多的气体分子的电离，出现电离过程的连锁反应，即所谓“雪崩”。一个 X 射线光子进入计数器可产生大量电子-离子对，这就是所谓气体放大作用。设 n 为一个光子产生的电子-离子对数目，N 为最终收集到的电子-离子对数目，令 $N/n=A$，A 为气体放大因子。实际上每产生一个电子-离子对就有一个电子 e 被阳极丝收集。因此一个光子进入计数器，便有 Ane 电流通过，如计数器电容为 C，则计数器有一电压脉冲输出，其峰值 $V_{max}=Ane/C$。电离室、盖革-米勒和正比计数器相互之间最根本的区别在于施加在两个极板间的电势差不同。图 S11.2 所示为这 3 种气体电离计数器相应的工作电压范围。



V_0 以下为局部复合；V_0～V_1 为电离室区；V_1～V_2 为正比区；V_2～V_3 为极限比例区；V_4～V_5 为盖革-米勒区；V_5 以上为连续放电区

图 S11.2　气体电离计数器的脉冲大小与所加电压的关系

① 电离室计数器。当施加到气体电离探测器的电压低于如图 S11.2 所示的 V_0 时，电子-

离子对将发生局部复合，它不能作为 X 射线探测器应用。电离室计数器的工作电压范围为图 S11.2 中的 V_0～V_1。与电压低于 V_0 不同，在这个范围已不存在电子-离子对的复合机会，同时也没有气体放大作用，由 X 射线光子所产生的电子-离子对被全部收集起来，即在此电压范围，气体放大因子 $A = 1$。由于电子-离子对是常数，所以脉冲峰值也是常数，电离室计数器由于灵敏度很低，在目前商品衍射仪中已不再用这种探测器。

② 盖革-米勒计数器。在早期的 X 射线衍射仪中采用盖革-米勒计数器作为 X 射线辐射探测器。其工作电压范围相应于图 S11.2 中的 V_4～V_5 区域。盖革-米勒计数管的特点是不管 X 射线光子所产生的初始电子-离子对的数目 n 是多少，气体放大后达到阳极的电子数都一样，脉冲的峰值仅是管电压的函数，这个区域气体放大倍数 A 可达到 10^8 ～10^9，在 V_5 以上连续放电，计数管不能工作。图 S11.3 所示为盖革-米勒计数器的计数率与所加电压的典型响应曲线。盖革-米勒计数器电极上的电压低于阈值电压 V_s 时，计数器不产生计数，V_s 是脉冲开始被计数器探测的最低电压。加在电极上的电压继续增加，在 V_s～V_p 的狭窄范围，计数器增加得非常快，V_s 阈值的位置与 V_s～V_p 部分曲线形状取决于放大器的特性，随着所加的电压继续增加，在 V_p～V_f 区域出现坪曲线，计数率增加非常缓慢，且脉冲高度是恒定的，与入射光子能量无关，对于常用的盖革-米勒计数器的坪范围可达 200～300 V，它的工作电压是选择在靠近坪的中心（图中 1400 V 处）。

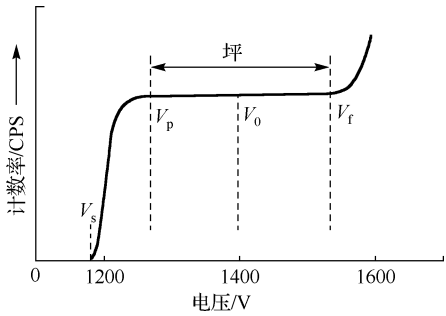


图 S11.3 盖革-米勒计数器的典型响应曲线

③ 正比计数器。正比计数器的工作电压在图 S11.2 中的 V_1～V_2 区域，在这个区域里，由于气体有放大作用，计数器的脉冲峰值随电压的增加而增加，原电子-离子对的数目可增加 1～10^5 倍。同时气体的放大因子 A 与初始形成的电子-离子对数目 n 无关，最终的脉冲峰值与 n 成正比，即正比于入射光子的能量，因而称为正比区，在此电压区域工作的气体电离计数器称为正比计数器。电压在 V_2～V_3 范围为极限比例区，气体放大因子 A 不再是常数。

正比计数器的响应极快，它对两个连续脉冲的分辨时间为 10^{-6} s 数量级，性能稳定，能量分辨率高，并可与脉冲高度分析器联合使用，背底低。从 20 世纪 50 年代开始，正比计数器在衍射实验中替代了盖革-米勒计数器，并得到了广泛的应用，但其主要的缺点是对温度敏感极强，对电压的稳定要求高，气体放大因子不高，需要高放大倍数的放大器，计数率不够理想，存在漏计数的现象。此外，当入射 X 射线光子的能量大于正比计数器所充气体的组分的临界吸收边的能量时，将会产生荧光 X 射线光子。如 Kr 的 K 系吸收限是 0.865 Å，MoK_α 射线的波长为 0.711 Å，用充氪的正比计数器测量 MoK_α 荧光辐射所产生的逸出峰值强度大于 MoK_α 的峰值强度，因而不能用充氪的计数器来测量 MoK_α 射线的强度。

（2）闪烁计数器

闪烁计数器是用 X 射线光子激发某些固体物质转换成可被光电倍增管阴极接受的可见荧光。闪烁计数器时间分辨率高，可达 10^{-8} s 数量级，当计数在 10^6 次/s 以下时，不致有计数损失。此外，在很宽的波长范围内具有均匀的灵敏度，是当前广泛应用的 X 射线探测器。表 S11.1 列举了供探测 X 射线用的 4 种闪烁晶体的特性。

表 S11.1　X 射线用的闪烁晶体的性能[①]

晶　　体	荧光效率	最大值的荧光波长（nm）	备　　注
NaI(Tl)	0.08	420	单晶体、很容易受潮
CsI(Tl)	0.04	420～570	单晶体、不潮解
Ca(Eu)	0.16	470	单晶体、很容易潮解
ZnS(Ag)	0.28	450	只有粉末[②]

注：① 参见引自 Arndt U W，　Wills BTM. Single crystal Diffractometory. Cambridge University Press, 1966.
② 收集光的总量一般比单晶体闪烁体要小。

闪烁计数器的主要缺点在于背底脉冲过高，即使没有 X 射线光子射进计数管仍会产生“无照电流”的脉冲，其来源为光敏阴极因热离子发射而产生的电子，此外闪烁计数器价格偏高，对温度的波动较敏感，振动时也易损坏。

（3）半导体探测器

半导体探测器是一种用半导体材料制成的，将 X 射线的能量转换成电信号的射线探测器。它实质上是在一块半导体材料上设置一个阴极（高掺杂的 P 层）和一个阳极（高掺杂的 N 层）构成较大体积的晶体二极管。20 世纪 60 年代后期，半导体探测器开始用于 X 射线粉末衍射学中。X 射线射入到被冷却至 77 K（液氮温度）的半导体探测器内，将产生电子–空穴对，电子–空穴对的数目与所吸收的 X 射线光子能量成正比，并被探测器两电极间电场分开，同时被阴极和阳极收集，产生与电子–空穴对的数目成正比的脉冲信号，因此脉冲的幅值正比于入射 X 射线光子的能量。由于脉冲幅值与光子能量成正比，所以半导体探测器可通过脉冲高度分析来区分范围相当宽的 X 射线能量。目前，应用较多的半导体探测器主要有 Si（Li）半导体探测器、半导体锗探测器、室温半导体探测器。在半导体探测器（例如掺锂、硅和锗）中产生一个电子–空穴对所需要的能量约为 3～4 eV，因此半导体探测器比闪烁计数器和正比计数器的能量分辨率高得多，具有广泛的应用前景。

四、实验内容

（1）根据待测试样选择合适的靶，参考衍射仪工作参数选择适当的衍射仪的实验参数，利用衍射仪将待测试样的衍射图通过记录仪记录下来，由衍射图可以得到待测试样各个衍射峰位置（即 2θ 值）及峰高度（或峰面积），从而可以测量各衍射峰的面间距 d 及相对强度 I/I_1。

（2）应用 PDF 卡片及索引对测试样品物相进行定性/定量分析。

（3）应用谢乐（Scherrer）公式对衍射峰进行半峰宽分析，测定出平均晶粒大小。

（4）通过衍射图分析得到晶格常数。

五、数据处理（实验报告）

（1）面间距 d 的测量。因为一般物相分析对 d 值精度要求并不是很高，从衍射图上可取衍射峰的位置作为该衍射峰的 2θ 位置，2θ 值由衍射图的角标量出，一般估计为 0.01°。由 2θ 角根据布拉格公式可以算出对应的 d 值。

（2）在衍射图上习惯上只用峰高度表示强度，当各峰的宽度相差较大时可采用峰的面积

来表示相对强度值。根据峰的高低（或面积的大小）可将衍射峰分为“最强”、“很强”“强”、“中强”、“弱”等几个等级。通过以上工作，可得到衍射图各个峰按面间距递减的一系列 d 值及对应的相对强度 I/I_1。

（3）物相鉴定。物相检索也就是“物相定性分析”。它的基本原理基于以下三条原则：①任何一种物相都有其特征衍射谱；②任何两种物相的衍射谱不可能完全相同；③多相样品的衍射峰是各物相的机械叠加。因此，通过实验测量或理论计算，建立一个“已知物相的卡片库”，将所测样品的图谱与 PDF 卡片库中的“标准卡片”一一对照，就能检索出样品中的全部物相。

下面介绍 Jade 软件包中物相检索的步骤：

① 给出检索条件，包括检索子库（有机还是无机、矿物还是金属等）、样品中可能存在的元素等。

② 计算机按照给定的检索条件进行检索，将最可能存在的前 100 种物相列出一个表。

③ 从列表中检索出一定存在的物相。

一般来说，判断一个相是否存在有 3 个条件：

① 标准卡片中的峰位与测量峰的峰位是否匹配，换句话说，一般情况下标准卡片中出现的峰的位置，样品谱中必须有相应的峰与之对应，即使三条强线对应得非常好，但有另一条较强线的位置明显没有出现衍射峰，也不能确定存在该相，但是，当样品存在明显的择优取向时除外，此时需要另外考虑择优取向问题。

② 标准卡片的峰强比与样品峰的峰强比要大致相同，但在一般情况下，对于金属块状样品，由于存在择优取向，导致峰强比不一致，因此，峰强比仅可作为参考。

③ 检索出来的物相包含的元素在样品中必须存在，如果检索出一个 FeO 相，但样品中根本不可能存在 Fe 元素，则即使其他条件完全吻合，也不能确定样品中存在该相，此时可考虑样品中存在与 FeO 晶体结构大致相同的某相。当然，不能确定样品会不会受 Fe 污染，就需要再做元素分析。

对于无机材料和黏土矿物，一般参考“特征峰”来确定物相，而不要求全部峰的对应，因为一种黏土矿物中包含的元素也可能不同。

（4）应用谢乐（Scherrer）公式对衍射峰进行半峰宽分析，测定出平均晶粒大小。

下面以退火样品 $Fe_{80}Cu_{20}$、$Fe_{30}Cu_{70}$ 衍射图谱为例，分析靠得很近的 Cu（111）、Fe（111）两衍射峰，并计算粒径。图 S11.4 所示为小角范围测量时的 XRD 放大图谱。由图可以看出，Fe、Cu 的衍射峰相邻而不重叠，有明显的界线，这说明 Fe、Cu 为非固溶体。同时比较两图可以看出，随着 Fe 含量的增加，Fe（111）的衍射峰加强，且峰的形状变窄，由此说明，样品中 Fe 的平均晶粒增大。利用谢乐（Scherrer）公式，对两样品的衍射峰进行半峰宽分析，即

$$D=\frac{\chi\lambda}{\Delta_{2\theta}\cos\theta} \tag{S11.3}$$

式中，χ 为形状参数，对球形取 $\chi=0.9$；λ 为 CuK_α 辐射波长，大小为 0.1541 nm，$\Delta_{2\theta}$ 为半峰宽。由此可以估算样品中 Fe、Cu 的平均晶粒大小。经分析计算得到各 Fe 含量下 Fe 颗粒的粒径（见表 S11.2，衍射峰的衍射角 $2\theta=56.88°$）。由此可知：Fe/Cu 颗粒膜为纳米晶粒结构的非固溶磁性颗粒膜。

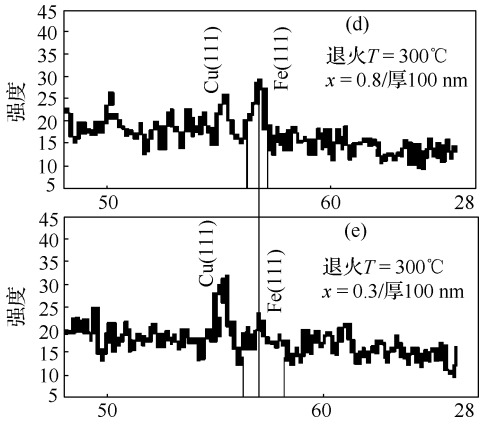


图 S11.4　$Fe_{80}Cu_{20}$、$Fe_{30}Cu_{70}$ 退火样品在靠得很近的 Cu（111）、Fe（111）两衍射峰进行小角范围测量时的 XRD 放大图谱

表 S11.2　利用谢乐（Scherrer）公式计算样品经 T=300 ℃温度退火后 Fe 颗粒的粒径

Fe 含量（%）	10	15	25	30	35	50	80
$\Delta_{2\theta}\pi/180$（rad）	0.0547	0.0480	0.0382	0.0329	0.0302	0.023	0.0157
粒径 D（10^{-9}m）	2.885	3.284	4.120	4.767	5.231	6.893	10.084

（5）通过衍射图分析得到晶格常数。

晶胞的点阵常数与很多因素有关。例如，对一种合金的物相检索时可能会发现，很难精确地将衍射谱与 PDF 卡片标准谱对应起来。角度位置上总有那么一点点差异，这是因为合金通常情况下都是固溶体，由于固溶体中溶入了异类原子，而这些异类原子的原子半径与基体的原子半径存在差异，从而导致了基体的晶格畸变，也就导致了基体的点阵常数扩大或缩小。另外，点阵常数还与温度有关，因为我们都知道“热胀冷缩”的道理，也就不难理解在微观上晶格的变大和变小了。当然，由于掺杂的原因也可以使晶格常数发生变化。

必须指出的是，这种晶格常数变化通常是很微小的，一般反映在 10^2～10^3 nm 的数量级上。如果仪器的误差足够大或者计算的误差足够大，完全可以把这种变化掩盖忽略。点阵常数计算的误差来源于多方面。假设已完全按照“点阵常数精确测量”的要求测量出了一条衍射谱，并从此开始计算出精确的点阵常数来。

下面以某种 Al 合金为例，介绍精确计算点阵常数的步骤。

该合金为时效态，除基体外，还存在另外一种析出相。现在需要计算基体的点阵常数：

① 启动 Jade 软件，读出.TXT 类型的图谱文件→平滑、扣背景、全谱拟合→物相检索、读出卡片库、确定物质名称、分子式、相似系数等。

因为计算的只是基体的点阵常数，因此，不需要检索出其他相，如果其他相也检索出来，应当在主窗口中暂时不标记。方法是在主窗口中单击“PDF 卡片列表”右边的数字，打开 PDF 卡片表，去掉除 Al 外的其他物相前的序号，并将光标放在 Al 相所在的行，再关闭该列表。

② 选择菜单“Options-Cell Refinement”命令，打开晶胞精修对话框。

③ 单击“Refine”按钮，Jade 自动完成精修过程，并在原先显示晶胞参数的位置显示了精修后的结果。

④ 观察并保存结果。将结果保存为纯文本文件格式，文件扩展名为.abc。

如果需要计算同一样品中其他某相的点阵常数，改变 PDF 卡片列表中的物相名称，重复上面的步骤即可。

如果测量过程中存在较大的误差，或者晶体结构发生了变化，导致晶粒常数变化非常大，此时“Refine”按钮变成灰色不可用，需要先计算晶体类型，问题就变得复杂了。

六、思考题

1．X 射线衍射仪结构、工作原理及使用方法是怎样的？

2．使用 PDF 卡片及索引对测试样品物相的（定性/定量）分析的基本方法是怎样的？

3．在使用 Jade 软件包时，有些什么基本要求？制备 Fe-Cu 颗粒膜，怎样用 X 射线衍射仪（XRD）测定退火颗粒膜样品衍射谱？并应用谢乐（Scherrer）公式对衍射峰进行半峰宽分析，测定出平均晶粒大小。

实验 12　用光栅摄谱仪进行光谱分析

摄谱仪是一种灵敏度高，分析速度快，适应性广，使用方便的发射光谱分析仪器。这种仪器可以对岩石、矿物、合金等物质进行光谱定性、半定量和定量分析。

一、实验目的

1．了解光栅摄谱仪的工作原理。
2．学习使用光栅摄谱仪，了解三透镜照明系统是怎样调节的以及哈德曼光阑的作用。
3．掌握用光栅摄谱仪对金属（或合金）做定性分析的原理和方法。
4．应用光栅摄谱仪分析所给样品中有哪些元素。
5．初步掌握用三标准方法定量分析某金属（或合金）的含量的原理和方法。

二、实验原理

光谱分析有三个基本过程：①使试样中待分析成分被激发而发光，即产生光源；②利用摄谱仪在谱片上拍摄记录光源发射的光谱；③分析谱片中出现的谱线，鉴别试样中是否存在某元素，并测定所含元素含量。

1．产生光源

通常将一对纯的铁棒或碳棒固定在电极上，两棒间留有一定间距，在电弧或火花发生器的作用下，电极间产生电弧光，这时极间温度高达 2000～10 000 K，在高温作用下分析样品被蒸发成气态分子或原子，同时由于阴极发射的电子以强大的速度向阳极轰击，从而碰撞原子、分子。原子、分子获得足够的能量，使原子外层的电子从基态跃迁至激发态，获得较高的能量 E_n。激发态的原子是十分不稳定的，一般在 10^{-8}～10^{-7} s 后退激至基态或较低的激发态，同时以辐射的形式释放出多余的能量从而产生发射光谱线。

考虑到光谱分析的灵敏度、准确度，必须选用合适的光源使分析元素激发。表 S12.1 给出矿物分析时所用的参考工作光源及光域。

从表 S12.1 可知，做光谱定性分析时，最好选用电弧，因为绝大部分元素用电弧激发，在紫外光域都发射其灵敏谱线。另外也有采用电火花或近 20 年来发展的激光和电感耦合高频等离子体（ICP）焰炬等新型光源（分析液体试样的最佳光源）。

表 S12.1　光源和工作光域参考表

光　源	红外及可见光域 650～900 nm	可见紫外光域 355～800 nm	紫外光线	
			355～247 nm	200～247 nm
乙炔焰	Li, K, Rb, Cs	Li, K, Na, Rb, Cs Ca, Sr, Ba, Ga, In Ti, Cr, Mn, Fe, Co	Ag, Cu, Cr, Ni, Mg	

续表

光　源	红外及可见光域 650～900 nm	可见紫外光域 355～800 nm	紫外光线	
			355～247 nm	200～247 nm
电弧（直流电弧、交流电弧）	Rb, Cs	Ca, Sr, Ba，稀土	Li, K, Na, Be, Hg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, U Re, Fe, Co, W, Ni, Rn, Rh, Pb, Ir, Os Rt, Cu, Ag, Au, B, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ti, Si, Gc, Sa, Pb, P, As, Sb, Bl, SE	As, Cd, Te
电火花		F, Cl, Br, I, S		

2．拍摄发射光谱（分光系统）

该过程是将光源发射的辐射经一系列严格组合的高精密度光学元件色散为按波长顺序排列的光谱，然后进行拍摄。理想情况是在一张谱片上拍摄记录分析试样中所有元素发射光谱的灵敏线，当然这样就要求摄谱仪有足够的分辨率，使相邻的较近的谱线能够分开。在一般情况下，使用中型摄谱仪就足够了，如果试样中含有元素较多，例如，含有大量的 Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Mn、Zr、Hr、Hg、Nb、Ta、W、Mo、Th 等稀土元素时，拍摄得的光谱较复杂，则需要选用色散率足够大的大型摄谱仪才能摄得较完整的谱线。

连续光谱在谱板上的强度为照相背景，决定分析灵敏度的是谱线与背景的强度比，因此降低背景是关键问题之一。摄谱仪的色散率越大，背景越小；从摄谱仪狭缝宽度来看，背景随狭缝宽度增大而增大，但当背景大于正常狭缝（一般约为 500～1000 nm）时，谱线强度不受狭缝宽度的影响，故应采用较窄的狭缝，但也不要小于正常宽度。

进行定性分析时，试样在光源的作用下发出的光要求能量最大限度地照射在狭缝上，在用平面光栅摄谱仪时，中间光栏的方孔应尽量大些，以使光源发出的光聚焦在狭缝上，但不能让炽热的电极头的像进入孔内，以防止连续光谱进入而增大背景。

3．谱线分析

谱线分析包括对元素的分析线、最后线、灵敏线、共振线的分析。

分析线：复杂元素的谱线可能多至数千条，只选择其中几条特征谱线进行检验，称其为分析线。

最后线：浓度逐渐减小，谱线强度减小，最后消失的谱线。

灵敏线：最易激发的能级所产生的谱线，每种元素都有一条或几条谱线最强的线，即灵敏线。最后线也是最灵敏线。

共振线：由第一激发态回到基态所产生的谱线，通常也是最灵敏线、最后线。

（1）光谱定性分析方法

不同元素，其原子结构不同，能级的能量也不同，因此不同元素的原子都有相应的特征谱线。在光谱图上，根据特征谱线是否存在，可以鉴别试样中是否存在某元素，这就是发射光谱定性分析的依据。

由原子物理知识可知，每一种元素在一定的高温条件下，都将发射具有各自特征的线状光谱。一般来说，元素周期表中的各种元素都能利用其特征光谱来进行典型的分析，但实际上有些气体元素及卤族元素的原子很难被激发，所以一般用光谱的方法做定性分析的元素大约只有 70 余种。由于不同原子其结构性质不同，因而其发射光谱的波长也不同。如果某个样品经过激发、摄谱，

那么在谱片上就有元素的原子谱线出现，从而证明样品中有该种元素存在。我们就是利用这种光谱分析方法对岩石、矿物质、合金等进行定性、半定量和定量分析。

在定性分析时，由于每一元素的光谱线很多，但不需要依次找出每一条谱线，也不是随意找几条，而是选择“灵敏线”或“最后线”作为分析线。一般在谱片上找几条灵敏线还不能确定该元素的存在，因为可能在灵敏线附近有其他元素的谱线重叠干扰，故分析时要注意：要灵敏线，但不能重叠。

根据不同任务和实验条件，有三种具体分析方法：

① 标准样品光谱比较法

与标准试样比较：对单个元素进行分析时，将欲查找的某元素的标准样品（纯元素）与分析样品用哈特曼光栏并列摄谱，然后将感光板显影、定影，最后把拍摄得的光谱图在光谱投影仪（映谱器）上放大比较，确定试样中某元素是否存在。

如果谱线中出现了与标准样品相同位置的谱线，而且各条谱线的相对强度也相似，就可以判断该元素的存在。

特点：该方法操作简便、快速，但只能做指定元素的定性分析，不能做全分析。

② 与铁谱比较法

因为铁元素在 210～660 nm 波长范围内有很多相距很近的谱线，每一条谱线的波长均已准确测定，可作为标准波长，所以选用铁谱作为参考，再把其他元素的灵敏线按波长位置插入铁谱图的相应位置上，制成元素标准光谱图，如图 S12.1 所示。

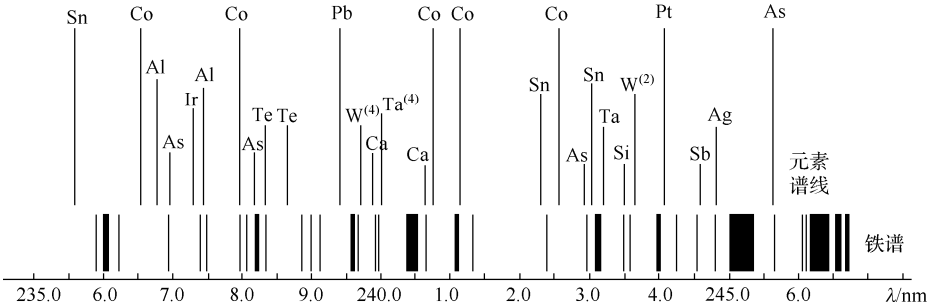


图 S12.1　元素标准光谱图

标准谱图：将其他元素的分析线标记在铁谱上，铁谱起到标尺的作用。

谱线检查：将试样与纯铁在完全相同的条件下摄谱，将两谱片在映谱器（放大器）上对齐、放大 20 倍，并使感光板上的铁光谱与“元素标准光谱图”上的铁光谱重合，此时，若感光板上的谱线与“元素标准光谱图”上的某元素的灵敏线相重合，则表示该元素存在。检查待测元素的分析线是否存在，并与标准谱图对比确定，还可同时进行多元素测定。

元素标准光谱图上所标出的谱线强度是按 10 个等级标在元素符号的右上角的，如图 S12.1 所示。等级高的谱线为灵敏线，用目测也取 10 个等级来判断同一元素的几条谱线的强弱，如果与元素标准光谱图上的强度等级相近，对确定元素的存在是个重要的参考，但这个估计需要一定的经验。

当试样中某元素的含量较高时，不一定要依据灵敏线，往往用该元素的“特性谱线组”去判断元素是否存在，这些“特性谱线组”为元素的双重线，或三、四、五重线等。

注意，若在谱片中找不到某元素的灵敏线，可能是此元素的含量小于在光源激发条件下及摄谱条件所能达到的灵敏度。表 S12.2 列出各元素的光谱定性分析灵敏度，可供参考。

表 S12.2　光谱定性分析灵敏度表

被分析元素	分析灵敏度/%
C, Se	$1.0\sim10^{-1}$
As, Ge, Ir, Os, Sm, Th, U, W, Te	$10^{-1}\sim10^{-2}$
Au, B, Bi, Co, Dy, Er, Eu, Hg, Gd, Ho, La, Mn, Mo, Nb, Nd, P, Pd, Pr, Pt, Rt, Rb, Rn, Ru, S, Sb, Sn, Si, Ta, Tb, Ti, Tl, V, Zn, Zr	$10^{-2}\sim10^{-3}$
Al, Cd, Cr, Cs, F, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Ni, Pb, Se, Y, Yb	$10^{-3}\sim10^{-4}$
Ag, Be, Cu, Ba, Sr, Ca	$10^{-4}\sim10^{-5}$
Cs, K, Li, Na, Rb	$10^{-5}\sim10^{-6}$

③ 测定波长法

用光谱线波长表进行定性分析，表 S12.2 可用下面所述方法进行编排：按波长顺序（200～1000 nm）排列的包含 87 种元素，共约十万条谱线；按元素排列的包含 94 种元素，共约四万条谱线，波长从真空紫外区到红外区，为了方便分析，同时光谱线波长表还选出元素的灵敏线也按上面两种顺序编入辅助表中。

摄谱时，将被分析样品与铁用哈特曼光栏并列拍摄，将谱线置于放大 20 倍的映谱器上，与标有波长值的铁谱线图对齐，以铁谱线作为波长的标准，用阿贝比长仪测出被分析谱线的波长。然后在光谱波长表中找出对应元素。按照选择分析的原则，尽量采用辅助表中的元素灵敏线，并注意其他元素谱线的干扰。用下面的方法来判断可能的干扰：例如当摄谱仪的宽度为 0.01 mm 时，狭缝的像宽约为 0.02 mm，若分析线的波长为 300 nm，此波长下该摄谱仪的线色散率为 0.8 nm/mm，则狭缝的像宽相应的波长差 $\Delta\lambda = 0.8\ \text{nm/mm} \times 0.02\ \text{mm} = 0.016\ \text{nm}$，这便是相应的干扰区域。

（2）光谱定量分析方法

各种元素谱线的强度和光源中进行激发时所形成的蒸气云中该元素的原子浓度之间存在的固定关系是光谱定量分析的基础。依据受激发原子的数目与激发能量和在分析试样中该项元素的含量关系，被分析杂质元素在试样中的含量越大，它在受激发后产生的辐射线强度也越大，因此，可以按照杂质的谱线强度来定量分析杂质的含量。

① 发射光谱定量分析的基本关系式

发射光谱定量分析的基本关系式满足塞伯–罗马金公式（Schiebe-Lomakin equation）。

在条件一定时，谱线强度 I 与待测元素含量 c 关系为

$$I = ac \tag{S12.1}$$

式中，a 为与蒸发、激发过程等有关的常数。考虑到发射光谱中存在着自吸现象，需要引入自吸常数 b，则有

$$\begin{aligned} I &= ac^b \\ \lg I &= b\lg c + \lg a \end{aligned} \tag{S12.2}$$

此式即为发射光谱分析的基本关系式，称为塞伯–罗马金公式（经验式）。式中，b 称为自吸常数，它随浓度 c 的增加而减小，当浓度很小，自吸消失时，$b = 1$。

② 内标法基本关系式

由于谱线的强度与试样中杂质含量、光谱激发条件、电流强度、曝光时间、电极距离、感光板灵敏度和光谱仪器等多种参数有关，所以，若要根据谱线的绝对强度来测定试样中各种元素的含量，就必须保持摄谱条件不变，但这一般很难达到。因此，光谱定量分析不采用测量谱线绝对强度的方法，而采用测量谱线相对强度的内标法。

内标法即相对强度法。在被分析元素的光谱中选择一条谱线作为分析线，强度为 I；再选择具有固定含量的基本元素的某一条谱线作为内部的标准谱线——内标线，其强度为 I_0。这两条线组成分析线对，强度分别为

$$I = ac^b \qquad I_0 = a_0 c_0^{b_0} \tag{S12.3}$$

相对强度 R 为

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{a \cdot c^b}{a_0 \cdot c_0^{b_0}} = Ac^b \qquad \lg R = b \lg c + \lg A \tag{S12.4}$$

式中，$A = (a / a_0) c_0^b$ 为常数项。这就是内标法定量分析的基本关系式，由该式可见相对强度的对数与被分析元素的含量 c 的对数成正比。由于分析线对的相对强度只能通过比较感光片上记录的黑度值获得，因此，必须知道光谱中某波长光的强度和它所产生的谱线黑度之间的关系。

内标元素与分析线对的选择有以下几种：

a）内标元素可以选择固定含量的基本元素；

b）内标元素与待测元素具有相近的蒸发特性；

c）分析线对应匹配，同为原子线或离子线，且激发电位相近（谱线靠近）；

d）强度相差不大，无相邻谱线干扰，无自吸或自吸小。

③ 定量分析方法

定量分析方法有内标标准曲线法和三标准试样法两种。

a）内标标准曲线法。根据 $\lg R = b \lg c + \lg A$，以 $\lg R$ 为纵坐标，$\lg c$ 为横坐标绘制标准曲线（工作曲线）。在相同条件下，测定试样中待测元素的 $\lg R$，在标准曲线上求得未知试样的 $\lg c$。

b）三标准试样法。可以证明，对同一感光材料（乳剂），在一定的波长范围内分析线和内标线的黑度可表示为

$$S_1 = \gamma_1 \lg I_1 - i_1$$
$$S_2 = \gamma_2 \lg I_2 - i_2$$

若两条谱线的曝光量都落在乳剂特性曲线的线性部分，且波长很接近，则有 $\gamma_1 = \gamma_2$，$i_1 = i_2$，以上两式相减得

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg\left(I_1 / I_2\right) = \gamma \lg R = \gamma b \lg c + \gamma \lg A$$

该式即为黑度差 ΔS 与含量 c 的对数之间的关系式，可利用该黑度差和对数浓度关系绘制工作曲线。

在完全相同的条件下，将标准样品与试样在同一感光板上摄谱，由标准试样分析线对的

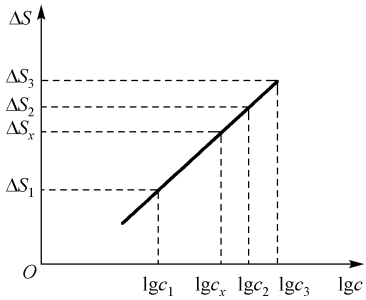


图 S12.2　三标准试样法图例

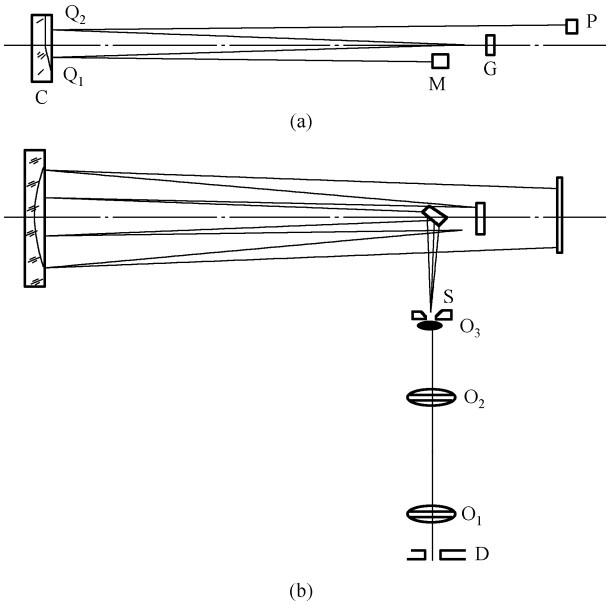
黑度差（ΔS）对 $\lg c$ 作（标准）工作曲线（由于至少必须三个点才能确定标准曲线的直线性，故标准样品的数目需取三个以上，每个点取三次平均值），再由试样分析线对的黑度差，在标准曲线上求得未知试样的 $\lg c_x$，如图 S12.2 所示，该方法即三标准试样法。

具体操作时，实际上是将每一个标准样品与分析试样同时在一张感光板上摄取三列谱线，取三次黑度差的平均值，然后以标准样品比照分析线对的平均黑度差值 ΔS 与其对应含量对数 $\lg c$ 制作工作曲线。

三、实验装置与方法

1．光栅摄谱仪（WP1）型的结构

光栅摄谱仪采用平面反射闪耀光栅作为色散元件，其光学系统如图 S12.3(a)、(b)所示，仪器的光学系统采用 Ebcrt-Fastic 装置。该光学系统的工作原理是：D 发出的光线经过消色差三透镜（O_1、O_2、O_3）系统均匀照明狭缝 S，光线由狭缝 S 进入后经平面反射镜 M 射至凹面镜 C 的下方光阑 Q_1（图中 Q_1 与 Q_2 为限制杂光的光阑），通过凹面镜反射后光束平行地射在光栅 G 上，经过光栅的衍射，分解为不同方向的单色平行光束射至凹面上方光阑 Q_2，然后聚焦在谱板平面 P 上，如图 S12.3(a)所示。光栅 G 放置在一平台上，可以绕通过光栅刻线的铅垂轴转动，以改变平行光束相对于光栅平面的入射角，从而改变摄取谱范围。



D—电极；O_1—第一聚光镜；O_2—第二聚光镜；O_3—第三聚光镜；S—狭缝；M—平面反光镜；C—凹面反射镜；G—光栅；P—谱面；Q_1—准直镜光栏；Q_2—照相物镜光栏

图 S12.3　平面光栅摄谱仪光路

从图 S12.3(b)可以看出，平面镜 M 的作用是使入射光转折 90°。因而在侧视[见图 S12.3(a)]

中，狭缝的等效位置为 S′。相对于光栅的色散方向[见图 S12.3(a)]，光栅的色散方向与纸面垂直，狭缝 S 的中心与谱级中心是对称的，整个光路也是对称的。这种光路的优点在于采用同一球面反射镜作为准直物镜及照相物镜，无色差，可以得到平直的谱面。此外，由于光路结构的对称性，色差与像差都必须可以减小到最低程度，使在较长的谱面范围内谱线清晰、均匀。

2．摄谱仪常用附件及调节

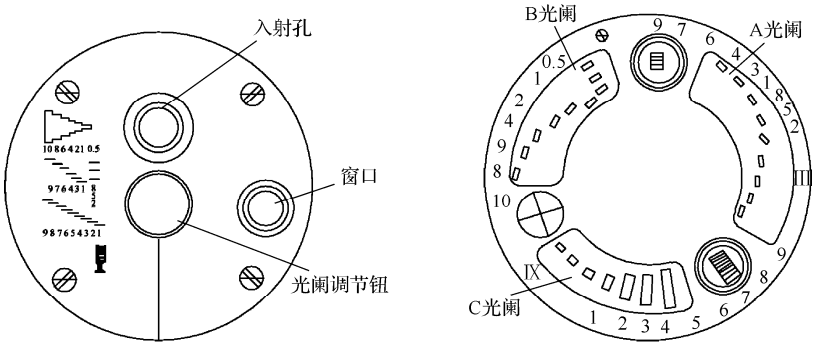
（1）照明系统

为了使狭缝均匀照亮得到均匀的谱线，摄取谱仪附有消色差的三透镜照明系统，如图 S12.3 所示。D 为电极或其他光源的位置，O_1、O_2、O_3（已封装在狭缝前面）是消色差三透镜。O_1、O_2 嵌在可移动支架上，O_1 把光源 D 成像在 O_2 上，形成一个中间像，以便利用放在 O_2 前面的光阑截取光中所需的部分。拍摄铁谱时可以利用尺寸合适的长方孔光阑把电极的像挡在光阑外，只允许电极中间的光通过，避免连续光谱造成的背景，拍摄氢、氘光谱时采用最大的圆孔光阑以使狭缝的照度最大，O_2 的作用是把 O_1 成像在狭缝 S 上，由于 O_1 被光源各点均匀照明，因此相当于狭缝 S 也被光源各点均匀照明。O_3 的作用是把中间像成像在准直物镜上，使物镜被充分照明，并且由于 O_3 在狭缝近旁，使通过狭缝上、下端进入仪器的所有光线都能投射在物镜上，防止光谱线上、下端的渐晕导致照度下降，从而使谱线从上到下照度均匀。

三透镜照明系统必须和仪器共轴（实验中通常已调好），不要随便触动 O_1、O_2 上的调节螺丝，以免破坏共轴关系。

（2）哈特曼光阑

摄谱仪的狭缝全高 10 mm，狭缝前面备有转盘式哈特曼光阑、阶梯减光板（做定时分析用）及其他限制狭缝高度的光阑，如图 S12.4 所示。其中两套光阑 A、B 部分各有 9 个方孔，每个方孔高 0.8 mm，分别处在不同的半径上，它们与中心的距离依次改变。转动圆盘，可使某一方孔对准狭缝，因此不改变暗盒的位置即可先后拍摄 9 条可供比较波长的光谱。有一套 B 光阑的第 2、5、8 三个方孔同在一半径上，只是与中心的距离各不相同，可以利用它们一次拍下 3 条谱线。限制谱线高度的光阑实际为 0.3、0.8、1.8、3.8、5.8、7.8、9.8 mm 七挡，如图 S12.4(b)中的 C 光阑。



(a) 入射光盖面　　(b) 光阑

图 S12.4　哈特曼光阑

（3）滤色片

用光阑摄谱仪拍摄光谱时，从光栅方程 $2d\sin a = m_1\lambda_1 = m_2\lambda_2 = \cdots$ 可知，不同级的光谱会相

互重叠，为了避免不同级次光谱重叠谱线的辨认和测量带来的麻烦，各种光谱仪通常备有几块滤色片，每一块滤色片只允许某一波长范围的光透过。拍摄光谱时应根据每次拍摄的波长范围选取不同的滤色片，以滤掉其他波长的不同级光谱。本实验所用摄谱仪只配备一块滤色片，当波长为大于 400 nm 的一级光谱时，将它放在 O_3 前，用于滤除波长 400 nm 以下谱线的二级光谱。

（4）交、直流电弧发生器及曝光控制

直流电弧：产生直流电弧的发生器电路如图 S12.5 所示，直流电弧可由直流发电机或硅整流器供电，镇流电阻使电流稳定，它的电阻值要比电极间隙的电阻（在放电时）大得多，由于这一电阻的存在，直流电源的电压必须在 160 V 以上，才能使 3 mm 左右的电极间隙维持放电，可用改变镇流电阻或电源电压的方式来改变电流，工作电流一般控制在 2～50 A。将上、下电极碰一下，或用导体把这两个电极同时碰一下，即可点燃电弧。也可用后面介绍的交流电弧中用的高频振荡电路来点燃，电弧间隙约为 3～5 mm。

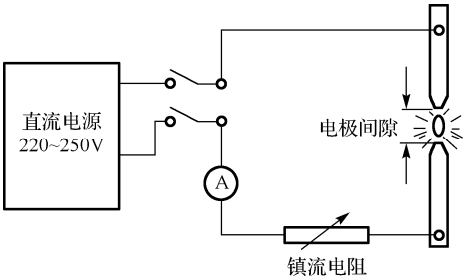


图 S12.5　直流电弧电路

直流电弧放电的温度约为 5000～7000 ℃，这种电源的优点是：①绝对灵敏度非常高，电极内的微量元素也能激发发光，特别适合光谱做定性分析；②光谱线亮度强，谱线清晰，背景光小，曝光时间可以很短。缺点是：①弧光游移不定，光谱线的光强不稳定，做光谱定量分析时重现性差；②温度低，激发能量低，不能激发热能高的元素或离子光谱；③电极端温度上升快，不能分析低熔点轻金属及易挥发元素；④作为电极的被分析样品的烧伤面积大。

交流电弧：在用交流电源维持电弧放电时，每当两电极之间的电压小于某值时，放电中断，因此每当电压换向后，必须借助于高压触发电路提供一个高的触发电压，使电极间隙中的空气电离，才能使电弧复燃。所以，交流电弧发生器的电路是由电弧电路和高频触发电路两部分组成的，如图 S12.6 所示，在电弧电路中串联线圈 L_1 和高频通路的并联电容 C_1（$\approx 0.25\ \mu F$）。

在高压触发电路中，T 是小功率升压变压器，用可变电阻 R_2 改变输入电压，输出电压约为 3000 V，通过线圈 L_2 对电容器充电，当电压升高到某一值时，放电盘 G 的火花隙间发生电火花击穿。于是在 L_2—C_2—G 场回路中产生 500 kHz 的高频振荡，L_1 与 L_2 耦合成升压的变压器，在 L_1 两端感应产生 30～45 kV 的高频电压，通过 C_1 使电极间隙放电，则交流电弧重新点燃。

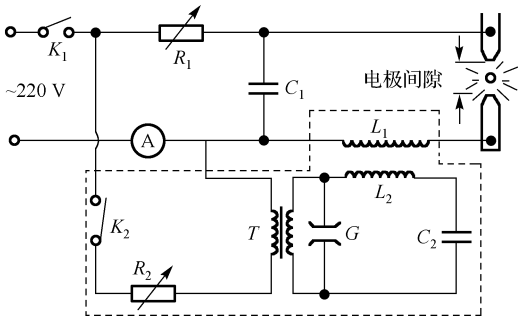


图 S12.6　交流电弧电路

在光谱分析中，交流电弧是一种简单方便的电源，它的分析精确度高于直流电弧。火花放电比电弧放电具有更高的激发能量，一般用来产生离子发射光谱或难激发元素的光谱。

曝光控制：为了保证在光谱分析时弧光能准确投射在聚光镜 O_2 前面的光阑上，电极可上下左右移动。电极中心高度的控制，可以通过对光灯来调整，为了控制电弧的发生、曝光、熄灭，仪器设有电气控制箱，以保证摄取谱过程的自动化。

由于激发样品时，必须先使样品蒸发，因此曝光前要有一段预燃时间。一次摄谱过程（预

热、曝光、停止）的预燃及曝光时间分别由两个时间继电器控制。选好预燃和曝光时间（即拨动时间继电器到指定位置），启动开关开始预燃，预燃时间继电器指针从指定时间向零移动，当指针到零时，透镜 O_1、O_2 间的电磁快门打开，曝光开始。此时曝光时间继电器向零移动，当指针到零位时，电磁快门自动关闭，曝光结束，电弧熄灭，暗盒自动下移。

（5）狭缝调节机构

狭缝设有调节狭缝宽度、调节和倾斜角度的三个手轮。为了摄取清晰均匀的最佳谱线，在狭缝设有调焦机构，调节范围为±7.5 mm，最小格值为 0.01 mm。为消除光栅刻划误差给摄取谱仪带来的倾斜，仪器采用倾斜狭缝方法来补偿，倾斜范围为±5 mm，最小格值为 0.02 mm，缝宽也可调节。实验时，调焦和倾斜角度手轮不要动（实验室已调好为某一值）。

（6）光栅

该仪器配有闪耀波长不同的两块 1200 条/mm 平面光栅，适用于紫外线和可见光谱区的分析工作，仪器的工作波长为 200.0～800.0 nm，焦距 f = 1050 mm，相对孔径 D/f = 1/20，暗盒尺寸为 240×90 mm，光栅安装在光栅转台上，通过旋转手轮来转动光栅，从而可以改变中心波长（光栅转角的数值直接在仪器上读出，两块光栅对应中心波长的光栅转角，参见实验室备好的表格）。因为一条极光的色散约为 0.8 nm，谱面全长 180 mm，因此一次拍摄的光谱范围约为 140.0 nm，为了得到较多的谱线，必须更换或转动光栅，改变入射角，以拍摄不同范围的光谱。

（7）板移升降机构

谱板（暗盒）可以自动或手动上下移动，自动板移距离、上下方向可由控制台上相应的控制距离旋钮和控制方向开关决定。谱板的相应位置由暗盒旁边的标尺指示。

3．阿贝比长仪

阿贝比长仪主要用于测量光谱底板上谱线间的距离，它主要由与载台联动的精密玻璃标尺（毫米刻度）、对准显微镜、读数显微镜等组成，左边一个固定显微镜用来对准待测线，右边另一个固定显微镜用来读取标尺上的读数，待测谱线之间的距离（工作台的移动距离）实际上是借助玻璃标尺量出来的。

如果要从以毫米为最小刻度的玻璃标尺上读出精确到微米的距离，则需借助于读数显微镜上的一个特殊装置。在读数显微镜的视场内，如图 S12.7 所示，可以同时看到：①玻璃毫米标尺，即图中标有粗体的如 45、46、47 等数字的垂直线；②横贯视场中心的横线，其右端有一带箭头的标线，标线下方有 0～10 的刻度，每一格的距离为 1/10 mm；③刻有阿基米德螺旋双线（螺距为 1/10 mm）和将圆周分为 100 等分的圆形标尺的刻度的一部分。这块刻度板可以从目镜外部用手轮使之转动，转轴在视场之外。具体的操作及读数的详细说明参见仪器使用说明书。

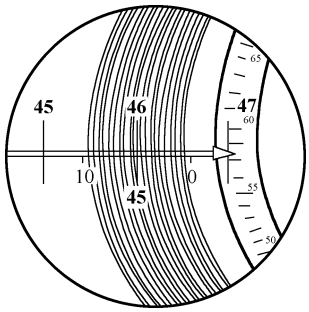
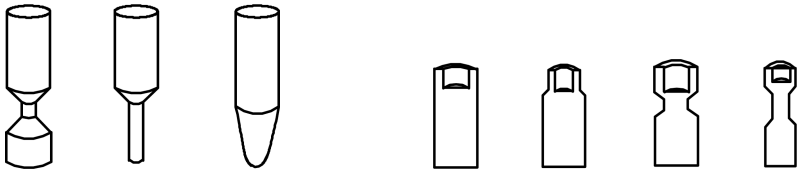


图 S12.7　阿贝比长仪读数显微镜

四、实验内容

1．试样处理

（1）金属或合金可以用试样本身作为电极，当试样量很少时，将试样粉碎后放在电极的试样槽内。带试样槽的电极如图 S12.8 所示。



(a) 上电极　　(b) 下电极（剖面）

图 S12.8　带试样槽的电极

（2）将固体试样研磨成均匀的粉末后放在电极的试样槽内。

（3）先将糊状试样蒸干，然后将残渣用玛瑙钵研磨成均匀的粉末后放在电极的试样槽内。液体试样可采用 ICP 直接进行分析。

（4）本实验的试样可自己准备或由实验室提供。

2．实验条件选择

（1）光谱仪

定性分析中通常选择灵敏度高的直流电弧，狭缝宽度为 5～7 μm。摄谱时还应注意板位、哈特曼光阑孔、曝光时间、谱片型号等条件。分析稀土元素时，由于其谱线复杂，要选择色散率较高的大型摄谱仪，本实验选用 WP1 型光栅摄谱仪（可用交流或直流电弧发生器产生电弧作为激发光源）。

（2）电极

电极材料：采用光谱纯的碳或石墨，特殊情况采用铜电极。电极距离为 3～5 mm。电极尺寸：直径约为 6 mm，长为 30～40 mm。试样槽形状及尺寸：直径为 3～4 mm，深为 3～6 mm。试样量：10～20 mg。

利用对光灯调整电极位置，使电极间隙中心在三透镜照明系统的光轴上；最后进行拍摄及暗室冲洗。

3．摄谱过程

摄谱顺序：碳电极（空白）、铁谱、试样（A 试样Ⅰ，A 试样Ⅱ，A 试样；B 试样Ⅰ，B 试样Ⅱ，B 试样Ⅲ）。分段曝光法：先在小电流（5 A）激发光源摄取易挥发元素光谱；然后调节光阑，改变曝光位置后，加大电流（10 A），再次曝光摄取难挥发元素光谱；采用哈特曼光阑，可多次曝光而不影响谱线相对位置，便于对比。

注意：放电时，碳+氮产生氰（CN），氰分子在 358.4～421.6 nm 产生带状光谱，干扰其他元素出现在该区域的光谱线，需要该区域时，可采用铜电极，但灵敏度低。

五、数据处理（实验报告）

1．方案一

阐明用标准样品光谱比较法或光谱图法（与铁谱比较法）分析试样光谱法所依据的原理和方法，找出试样所含主要元素。

思考题：

（1）用标准光谱比较法进行定性分析时，最常用的方法是以铁谱作为标准（波长标尺），为

什么要选铁谱作为标准？

（2）光谱分析所依据的原理是什么？样品处理中要考虑哪些问题？

（3）光谱分析仪由哪几部分组成？各部分的主要功能是什么？

（4）光谱标样的制备要求有哪些？

2．方案二

用三标准试样法分析某金属（或）合金的含量。

（1）根据分析试样所需，选取不同含量的 5～6 个标准样品准备摄谱，在保持光源条件和摄谱条件完全相同的情况下，将标准样品和分析试样摄于同一感光板上，按确定的显影条件处理好底片。

（2）用测微光度计的黑度标尺测量有关谱线的黑度，并求出其黑度差。

（3）利用黑度差和对数浓度绘制工作曲线（ΔS-$\lg c$ 曲线）。

（4）确定分析试样中的平均黑度差值，从工作曲线上示出分析样品中某杂质的含量。

六、思考题

1．如何提高光谱分析的灵敏度和准确度？

2．怎样利用元素的标准谱分析某种矿物中是否存在某种元素？

3．怎样利用光谱分析方法对岩石、矿物质、合金等进行定性、半定量和定量分析？

4．摄谱仪有哪些常用附件？在使用哈特曼光阑时要注意些什么？

实验 13　氢（氘）原子光谱

研究原子结构的基本方法之一是进行光谱分析。通过测量原子光谱各谱线的波长，可推算出原子结构情况，由此可得到原子能级及原子微观结构有关的信息。因此，光谱实验是研究原子结构的重要手段。

在氢的同位素的研究中，人们前后用了十几年的时间仍没有得出肯定的结果。1931 年初，有科学家从理论上推导，认为存在质量数为 2 的氢同位素，并且估算出 ^{2}H：^{1}H=1：4500。直到 1931 年底，美国哥伦比亚大学的尤里（H. C. Urey）教授和他的助手们，将 4 L 液态氢在三相点（14 K）下缓慢蒸发到不足 1 cm^3，然后激发拍谱，发现在 H_α、H_β、H_γ、H_δ 的短波一侧均有一条弱的伴线，他们测量了波长差，并从以上假定的重氢核质量计算里德伯（J. R. Rydberg）常量，从而计算出双线的波长差，结果计算值与实验值十分符合，从而发现了重氢（deuterium），即氘（符号 D）的存在。

一、实验目的

（1）测量氢和氘的巴尔末系谱线的波长，计算氢与氘的里德伯常量 $R_{\mathrm{H}}(R_{\mathrm{D}})$ 以及原子核的质量比 $M_{\mathrm{H}}/M_{\mathrm{D}}$。

（2）加深对氢光谱规律和同位素位移的认识，理解精确测量的重要意义。

（3）掌握 WGD-8A 组合式光栅光谱仪的原理和使用方法，并学会用光谱进行分析。

二、实验原理

物质的发射光谱有很多种，不同物质、不同发光机制的光源有不同的光谱。例如，白炽灯等热辐射光源的发射光谱为连续光谱；氢灯、汞灯、钠灯等原子气体（或金属蒸气）放电时发射的光谱为分立的线光谱；分子气体、液体和固体的发射光谱多为带光谱。研究原子结构的基本方法之一是进行光谱分析。

在所有元素中，氢原子光谱是最简单的光谱。氢原子光谱由许多谱线组成，在可见光区的谱线系是巴耳末（J. J. Balmer）系，其代表线为 H_α、H_β、H_γ、H_δ …这些谱线的间隔和强度都向着短波方向递减。1885 年，瑞士物理学家巴尔末根据实验结果总结出下列规律：

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4} \quad (n=3,4,5,\cdots) \tag{S13.1}$$

式中，$B = 364.56\ \mathrm{nm}$，n 为正整数，当 $n=3,4,5,6$ 时，上式分别给出 H_α、H_β、H_γ、H_δ 各谱线波长，故式（S13.1）称为巴耳末公式。

若用波数 $\tilde{\nu}=1/\lambda$ 表示谱线，则式（S13.1）改写为

$$\tilde{\nu} = \frac{4}{B}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \tag{S13.2}$$

式中，$R_{\mathrm{H}} = 4/B$ 为里德伯常量，n 取整数。在这个完全从实验得到的经验公式的基础上，丹

麦物理学家玻尔（N. Bohr）建立了氢原子理论（玻尔理论）。根据玻尔理论，原子的能级是量子化的，每一条发射光谱线都是原子中的电子从一个能级跃迁到另一个能级而释放能量的结果，对巴耳末系有

$$R_{\mathrm{H}}=\frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c(1+m/M)}=\frac{R_\infty}{1+m/M} \tag{S13.3}$$

式中，e 为电子电荷，h 为普朗克常数，c 为光速，m 为电子质量，M 为氢原子核的质量，ε_0 为真空中介电常数，其中

$$R_\infty=\frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c} \tag{S13.4}$$

式中，R_∞ 表示将原子核的质量视为无穷大（即假定核固定不动）时的里德伯常量。由式（S13.4）看出，里德伯常量与原子核的质量有关。R_{H} 是随 M 变化的，如果氢原子有同位素存在，并且用符号 ${}^n\mathrm{H}$（$n=1,2,3\cdots$）来表示，则 ${}^1\mathrm{H}$ 的巴耳末线系各条谱线与 ${}^n\mathrm{H}$（$n\neq 1$）的相应谱线的波数是有区别的。反映在谱线上，就是对应的 ${}^n\mathrm{H}$ 的谱线对 ${}^1\mathrm{H}$ 的谱线发生了位移，称为同位素位移。

氘是氢的同位素，它们有相同的质子和核外电子，只是氘比氢多了一个中子而使原子核的质量发生变化，从而使得它的里德伯常量值也发生了变化。根据式（S13.3），只要测得 H 和 D 的巴耳末系的波数值及与之相应的 n，即可求出氢和氘的里德伯常量，即

$$R_{\mathrm{H}}=\frac{R_\infty}{1+m_{\mathrm{e}}/M_{\mathrm{H}}} \tag{S13.5}$$

$$R_{\mathrm{D}}=\frac{R_\infty}{1+m_{\mathrm{e}}/M_{\mathrm{D}}} \tag{S13.6}$$

式中，M_{H}、M_{D} 分别表示氢与氘原子核的质量。由式（S13.5）、式（S13.6）解出 $R_{\mathrm{D}}/R_{\mathrm{H}}$，再求得

$$\frac{M_{\mathrm{D}}}{M_{\mathrm{H}}}=\frac{R_{\mathrm{D}}/R_{\mathrm{H}}}{1-(R_{\mathrm{D}}/R_{\mathrm{H}}-1)M_{\mathrm{H}}/m_{\mathrm{e}}} \tag{S13.7}$$

式中，$M_{\mathrm{H}}/m_{\mathrm{e}}$ 为氢原子核质量与电子质量之比（取值为 1 836.5），如果通过实验测出 $R_{\mathrm{D}}/R_{\mathrm{H}}$，则可算出氢与氘原子核质量比。

由于氢与氘的光谱有相同的规律性，故氢和氘的巴尔末公式的形式相同，分别为

$$\frac{1}{\lambda_{\mathrm{H}}}=\tilde{\nu}_{\mathrm{H}}=R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \tag{S13.8}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\mathrm{D}}}=\tilde{\nu}_{\mathrm{D}}=R_{\mathrm{D}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \tag{S13.9}$$

式中，λ_{D} 为氘的各谱线波长。实验中只要测得各谱线的 λ_{H} 或 λ_{D}，并辨认出与各谱线对应的 n，即可算出 R_{H} 与 R_{D}。

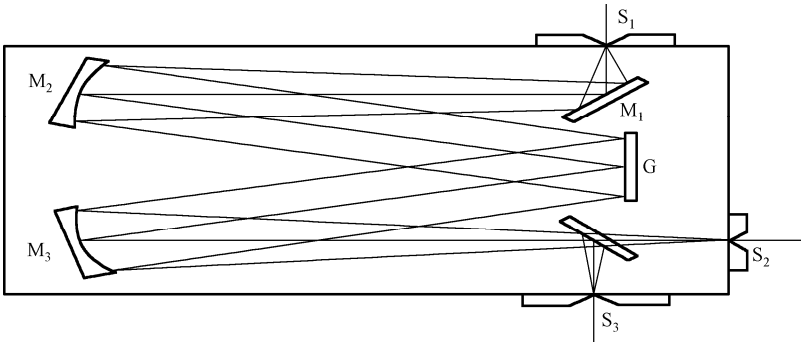
表 S13.1 列出了氢、氘原子光谱巴尔末线系的波长及里德伯常量公认值。

表 S13.1　氢、氘原子光谱巴尔末线系的波长及里德伯常量公认值

名　　称	波长（nm）		波长差（nm）
	氢	氘	
α	656.280	656.100	0.180
β	486.133	485.999	0.134
γ	434.047	433.928	0.119
δ	410.174	410.062	0.112
ε	397.007	396.899	0.108
⋮	⋮	⋮	⋮
里德伯常量（m^{-1}）	$1.096\,775\,8\times10^{7}$	$1.097\,074\,2\times10^{7}$	
R_∞（m^{-1}）	$1.097\,373\,15\times10^{7}$		

三、实验装置

（1）本实验用 WGD-8A 型组合式多功能光栅光谱仪进行测量。其技术参数如下：波长范围，光电倍增管接收 200～660 nm，CCD 接收 320～900 nm；焦距为 500 mm；狭缝宽度为 0～2 mm 连续可调；示值精度为 0.01 mm；波长精度为±0.4 nm；波长重复性为 0.2 nm；分辨率优于 0.06 nm；杂散光≤10^{-3}。该设备具有极高分辨率，可做氢氘及钠光谱实验。它主要由光栅单色仪、接收单元、扫描系统、电子放大器、A/D 采集单元和计算机组成。该设备集光学、精密机械、电子学、计算机技术于一体，光学系统采用 C-T 型，如图 S13.1 所示。



M_1—反射镜；M_2—准光镜；M_3—物镜；G—平面衍射光栅；S_1—入射狭缝；S_2—光电倍增管接收；S_3—CCD 接收

图 S13.1　光学原理图

（2）光路原理：入射狭缝、出射狭缝均为直狭缝，宽度范围为 0～2 mm 连续可调，光源发出的光束进入入射狭缝 S_1，S_1 位于反射式准光镜 M_2 的焦面上，通过 S_1 射入的光束经 M_2 反射成平行光束投向平面光栅 G 上，衍射后的平行光束经物镜 M_3 成像在 S_2 上或 S_3 上。

（3）光源：氢（氘）光谱灯内所充的纯净氢氘气体，在高压小电流放电时分解成原子并被激发到高能态，在跃迁到低能态的退激过程中发出原子光谱。为了供给氢（氘）光谱管工作时所需的高压，采用的电路如图 S13.2 所示，它由调压器、霓虹灯变压器及放电管三部分组成。调压器的次级接霓虹灯变压器的低压输入端，其输入电压为 60～80 V，霓虹灯变压器的高压输出端接到氢（氘）光谱灯管的两个电极上。

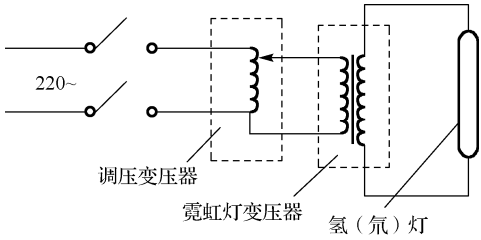


图 S13.2　氢（氘）光谱管工作电路示意图

四、实验内容

1．熟悉实验仪器，掌握仪器的工作原理。先打开光栅光谱仪电源开关，然后进入计算机应用软件系统，熟悉软件的应用，并学会用光谱进行分析。仪器各部分结构、外观及软件的操作参见阅读材料。

2．光谱仪的定标：打开氢（氘）光谱管电源，调节调压器至光谱管正常发光（光谱管发光稳定），仔细移动凸透镜使光谱管发出的光会聚在狭缝上，扫描出氢（氘）光谱并测出巴尔末线系各谱线的波长。按软件厂家给出的操作说明，找出 486.13 nm 及 486.01 nm 氢氘光谱的谱线，如图 S13.3 所示，寻峰后再进行波长修正。

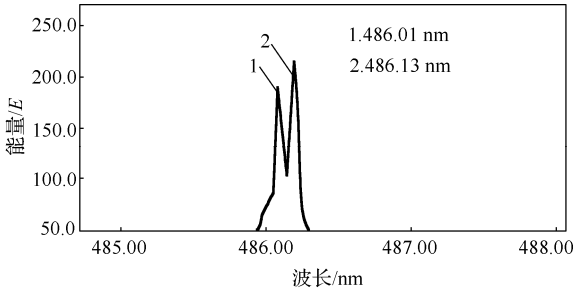


图 S13.3　氢氘光谱巴尔末线系的β线（分辨率为 0.12 nm）

注：也可用低压汞灯作为标准光源进行定标。并用其绿线波长（546.1 nm）定标光谱仪所扫描的光谱中的该线位置。顺次测量各谱线的波长和能量值。

观测汞光谱（365.0 nm）的三线结构：扩展汞光谱的（365.0 nm）谱线，观察它的三线波长和能量值，并根据其最小波长差 δ_λ 粗略计算此光谱仪的分辨本领，即

$$R=\frac{\lambda}{\delta_\lambda}$$

其中 $\delta_\lambda=\lambda_2-\lambda_1$。

3．分别针对巴尔末系的 H_α，D_α；H_β，D_β；H_γ，D_γ；H_δ，D_δ 四对谱线确定波长范围进行单程扫描，经寻峰后，根据氢光谱的理论值对已得峰值进行数据修正，记下各波长范围内的 λ_{H} 和 λ_{D}。

4．把测量数据代入式（S13.8）、式（S13.9）中，计算出相应的里德伯常量 R_{H} 和 R_{D}，把 R_{H} 的平均值与 R_{D} 的平均值代入式（S13.7），计算出氘与氢原子核质量比 $M_{\mathrm{D}}/M_{\mathrm{H}}$。

5．计算氢与氘的原子核质量比，计算里德伯常量（将其平均值与目前公认值进行比较，确定相对误差）。输入实验操作者的信息及其他全部信息后打印（要求波长、日期、姓名也同时打出）。

五、实验报告

1．试说明氢的同位素是怎样发现的，氢（氘）光谱为什么会有一定的偏移，是向长波还是向短波方向移位？

2．对于不同原子，试分析是什么原因使里德伯常量发生了变化。

3．仔细分析各谱线，并与理论值比较有无差别，试分析其原因。

4．简述如何用多功能光谱光栅仪分析氢氘光谱的实验条件，并计算相应的里德伯常量 R_{H} 和 R_{D}，把 R_{H} 的平均值与 R_{D} 的平均值代入式（S13.7），计算出氘与氢原子核质量比 $M_{\mathrm{D}}/M_{\mathrm{H}}$。

六、思考题

1．在同一 n 值下，氢、氘谱线的波长 λ_{H}、λ_{D} 哪一个大？为什么？

2．对于不同的原子，是什么原因使里德伯常量发生了变化？

第三篇　拓 展 阅 读

阅读 1　密立根油滴实验

A．实验注意事项

1．用喷雾器将油从喷雾口喷入油雾室后，推上油雾孔挡板，以免空气流动而使油滴乱漂移，实验时应该尽量避免油滴仪周围空气流动。微调显微镜的调焦手轮，当监视器上出现大量清晰的油滴，如夜空繁星，说明显微镜已调好。

2．在测量时还要调节 CCD 的位置，寻找合适的带电微粒。

3．喷油雾时喷雾器应该竖拿，食指堵住出气孔，喷雾器对准油雾室的喷雾口，轻轻喷入少许油滴即可。切勿将喷雾器插入油雾室，甚至将油倒出来，否则会弄脏油滴盒，甚至堵塞落油孔。

B．密立根的实验[1]

1．引言

在以前的一篇论文中，我提出了一种测量基本电荷的方法，它与观察者们过去所用方法的根本差别在于我的所有推断电荷，性质的测量，都是对一个单独的电荷携带者进行的。这一改进除去了以前各种相似的测定方式中——比如由汤姆逊爵士，H ·A ·威尔逊（H.A.Wilson），埃伦哈夫特（Ehrenhaft）和布罗意（Broglie）等人进行的测定——产生的固有不准确性主要因素[2]。他们全都是用大群带电粒子在电场和重力场中的平均行为来推定基本电荷的。我的改进测定在于对一个带有若干个电荷的孤立小滴进行观测，而不是对一块云汽的表面进行研究观测。

我以前所采用的方法，主要是在威尔逊云室里使水或酒精滴带上电荷，然后通过适当装置选定一个单独的小滴，测量它的速度——先在垂直电场和重力场共同作用下，然后仅在重力场作用下测量。

这种方法仍然有其固有的误差和不确定性，原因如下：（1）难于使小滴的运动环境——空气完全稳定；（2）难于使所施加的电场充分均匀；（3）小滴的逐渐蒸发会使观察某一给定小滴的时间无法超过一分钟，即测定小滴在仅有重力时下落的时间不能超过五六秒；（4）必须假定斯托克斯定律对所用的小滴成立（斯托克斯定律把下落物体的极限速度与媒质联系了起来）。上面讲述的经过改进的方法不仅完全摆脱了所有这些局限性，而且构成了一种研究电离作用的全新方法，看来它在一系列方面都能给出重要的结果。

---

[1]　R.A Millkan. The Electron, 2d ed.,(Chicago:University of Chicago, 1924). 密立根. 物理学评论[J]. 1909 年 12 月；哲学杂志. 19 卷, 209 页。

[2]　汤姆逊：哲学杂志. 46 卷，（1898）, 528 页; 48 卷（1899）, 547 页; 5 卷（1903）, 346 页；威尔逊. 哲学杂志. 5 卷(1903), 429 页；布罗意. 镭. 1909. 7.

经过改进，现已能做到：

1）使一滴油滴带上单个或 1～150 个之间的任何一个所需数目的空气离子（这些离子由空气中的气体分子——比如氮和氧形成）；

2）通过对该携带粒子的油滴在电场和重力场中行为的研究，为多年前就已提出，并为许多来源不同的证据所支持的这一观点——所有电荷，不论是怎样产生的，都是某一确定的基本电荷的精确倍数——的正确性提供了直接而确切的证明；换言之，这证明了电荷并不是均匀地分布在带电体表面上，而是具有一种明确的微粒结构，事实上是些数目确定的微粒，或称为电的原子；它们全都极为相像，并像胡椒面散布在带电体的表面上；

3）与所有值得商榷的理论假设都无关地测定出基本电荷的精确值，其准确程度只受空气黏滞系数测量可达到的精度的限制；

4）直接测定一个分子骚动动能的数量级，这为物质的分子运动论的正确性提供了新的、直接的、最可信的证据；

5）证明全部、至少是大多数电离空气的离子，不论为正还是为负，带的都是基本电荷；

6）证实了当小球直径与媒质分子的平均自由程可相比较时，小球在黏滞媒质中运动的斯托克斯定律就不再成立，并确定了该定律不成立的精确条件。

2．实验方法

在此方法中，仅有的基本改进是用油、水银或某种非挥发性物质的微滴代替了水或酒精滴，并且用一种新的方式将其引入观测空间。

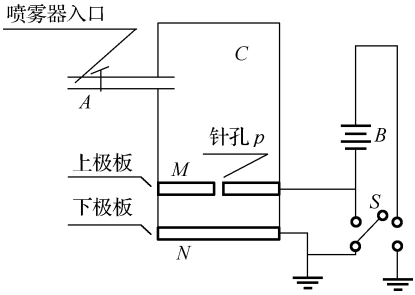


图 Y1.1　密立根油滴实验原理图

图 Y1.1 所示为本实验中所用装置。一个喷雾器 A 通过除尘空气把一片细油滴云吹进防尘箱 C，其中便会有一滴或数滴通过针孔 p，落进水平放置的空气电容器的两个平板 M、N 之间；然后用电磁操纵的盖子将针孔关闭。如果让针孔继续开着，就可能会通过它形成空气流而破坏稳定性。M、N 是带肋棱的圆形黄铜铸件，直径 22 cm，重量很大，其表面磨得非常接近于真平面，任何部位上的误差都不大于 0.02 mm。用三根以胶木螺钉固定的胶木小柱，使两块夹板间精确地保持 16 mm 的间隔。将一个胶木薄片上开有三个边长为 0.15 m 的方形玻璃窗，分别位于角度 0°、165°、180°的方位上。弧光灯发出的一窄束平行光通过第一个窗口射入电容器，从最后一个窗口射出。用一具放在大约两英尺外的短焦距望远镜通过第二个窗口观察浮在板间空气中的发光小油滴。这样，小油滴看上去就像黑暗背景上明亮的星星。当然，在重力作用下，油滴朝着下板下落（由于空气对小微滴的阻尼作用，微滴是匀速下落的）。但在它碰到下板之前，用电池组 B 加在两极板之间产生一个强度为 30～80 V/m 的电场；如果小滴在通过喷雾器吹出时由摩擦得到一个大小和符号都全用的电荷，它的重量就会被该电场抵消掉而被拉向上板。在它到达上板之前，用开关 S 使两平板短路，这样，小滴又只受重力作用而落下。精确地测出它通过对应于观测望远镜中两叉丝之间距离所需时间，再测出加上电场时小滴向上通过同一段距离的时间，就测定出了在电场影响下小滴向上运动的速度（由于空气阻尼，此速度也是恒定的）。重复这一操作，对速度可多次核对，或直至小

滴捕捉到一个离子为止。这些离子通常存在于空气中，也可用任何一种致电离物——如辐射或 X 射线——在两板之间产生。在电场影响下，小滴的速度一旦改变，就是向观察者发出信号，表明它捕获了一个离子，同时也标志出事件发生的精确时刻。根据其速度改变的方向和大小，再联系重力场中的恒定速度，被捕获的离子所带的电荷符号和精确值就确定了（一个离子的质量与小油滴的质量相比之下是可以忽略的，因此，当捕获离子后，只是电量发生了变化）。单次观测到的误差不会超过三百分之一。所有上述的结论，都是由观察到的速度值直接而简便地推出的。

经常会发生小滴只带有一个基本电荷，随后又被捕获的一个相反符号的离子完全中和的情况，这样的实验特别引人注目。因为这时，小滴的速度已完全不再受电场的影响。在这种情况下计算出的电荷值，就是被捕获离子本身的电量值。相应于叉丝之间这段距离的测量精确到约 0.01 mm。利用一把竖直放置，且距离望远镜与针孔 p 距望远镜精确等远的标准尺，便可求出这一距离。

3．小滴所带电荷相对值的推导

小滴的表观质量 m（小滴真实质量与空气浮力之差）与它所带的电荷 e_n，它在重力场中的速度 v_1，以及它在强度为 E 的电场影响下的速度 v_2 之间的关系，由一个简单的方程给出：

$$\frac{v_1}{v_2}=\frac{mg}{Ee_n-mg}\text{，即 }e_n=\frac{mg}{E}\left(\frac{v_1+v_2}{v_1}\right) \tag{Y1.1}$$

上式除了假定小滴的速度与它所受力成正比外，式中不包含任何假设，而上述假设可由下面的实验得到充分而精确的验证。进一步说，方程（Y1.1）不仅对确定某个给定小滴上的全部电荷——该电荷是通过捕获离子得到的——相对值是充分的，而且对于满足前述的所有要求[3）、4）、6）除外]也是充分的。然而，为了得到方程（Y1.1）中 m 的一个暂设估计值，并由此得出小滴所带电荷的暂设绝对值，应先假定斯托克斯定律是正确的，但要清楚地记住，现在所考虑的结论与这个假定是否成立完全无关。

斯托克斯定律最简单的形式是这样的：若 η 是媒质的黏滞系数，f 是作用在媒质中半径为 a 的小球（小滴）上的力，v 是小球在此力影响下的运动速度，则有

$$f=6\pi a\eta v \tag{Y1.2}$$

可见，斯托克斯定律中速度与力成正比。

将作用在密度为 σ 的媒质中的密度为 ρ 的小球上的合力代入上述方程，就得到重力作用下小球下落速度的一般表达式，即

$$v_1=\frac{2ga^2}{9\eta}(\rho-\sigma) \tag{Y1.3}$$

根据关系 $m=\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\sigma)$，这里 m 是小球的真实质量与它排开的空气质量之差，可利用式（Y1.3）从式（Y1.1）中消去 m，于是得到

$$e_n=\frac{4}{3}\pi\left(\frac{9\eta}{2}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{g(\rho-\sigma)}\right)^{3/2}\frac{(v_1+v_2)v_1^{1/2}}{E} \tag{Y1.4}$$

上述是密立根当时实验研究的部分内容。进一步观察小滴，记录小滴在两叉丝间上升、下降的时间，计算出 v_1、v_2，通过式（Y1.4）可计算出各个 e_n 值。然后讨论小滴所带电荷表现出的倍数关系，从而得到单元电荷的量值。

这里略去了实验的部分内容、详细讨论和其他大量数据，但前面实验的精髓内容在上文已有体现。

阅读 2　利用激光冷却原子束测量氦原子精密光谱[1]

1．引言

氦原子是最简单的多电子原子，在理论上虽然不能够对其进行严格的解析求解，但是却可以在非相对论薛定谔方程的基础上，通过引入高阶量子电动力学修正项来逐步逼近其真实值。因此氦原子作为一个简单的原子体系，其理论计算和精密光谱测量值之间的比对结果，一方面可以用来检验理论计算方法是否正确；另一方面也可以对精细结构常数 α 进行测量。而从不同物理现象中获得的精细结构常数 α 数值是否一致，也是对量子电动力学的直接检验。

2．实验方法和装置

氦原子束实验装置的结构如图 Y2.1 所示，低压（0.4 Pa）样品氦气被液氮预冷，并通过射频放电被激发，产生温度约为 100K 的亚稳态氦原子束。为减小氦原子束流的发散角，提高原子束强度，使用与 $2^3S_1 \rightarrow 2^3P_2$ 跃迁（1083 nm）共振的激光对处于 2^3S_1 态的原子束进行二维横向冷却。其中横向冷却的方法与程存峰等[参见《物理学报》. 2011 Vol. 60]的设计类似。激光横向冷却使得亚稳态原子束流沿径向压缩，更多的原子可以射到距离约 1.5 m 外的探测器上。

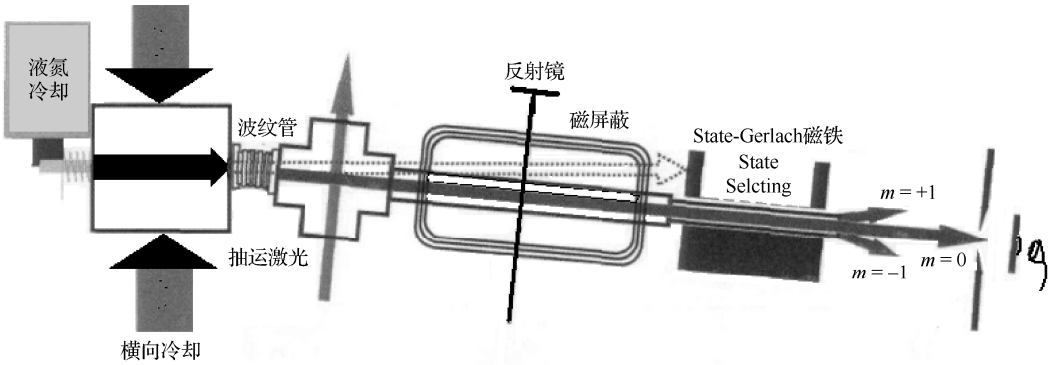


图 Y2.1　氦原子精密光谱实验装置示意图

同时，在横向冷却腔之后增加一个约长 12 cm 的波纹管，将装置的后端冷后，水平偏移

[1]　孙羽，冯高平，程存峰等. 物理学报. 2012. Vol 61: 170601.

一个角度，通过调节偏折激光的方向，可以使得三态 2^3S_1 的亚稳态氦原子被激光偏折后，仍然能够到达被移动的探测器上，从而被探测到；而原子束中的基态和单态 2^1S_0 亚稳态原子以及紫外光子、离子等与偏折激光没有作用，不发生偏折，从而不能到达后端的探测器。由此可大大减小其涨落所导致的测量基线的变化，实现“零背景”探测，提高测量的信噪比。

氦原子束流被激光横向冷却压缩偏转后，被另一束圆偏振的 1083 nm 抽运激光作用，由于圆偏振的抽运激光可以将原子抽运到 2^3S_1 的 $m=\pm1$ 子能级上，而 $m=0$ 子能级上的原子将被清空。而原子束在穿过斯特思–盖拉赫（Stern-Gerlach）磁场区域时，由于磁场中在和原子束垂直方向上有着很大的磁场梯度（约 $1\ \mathrm{T\cdot cm^{-1}}$），处于 $m=\pm1$ 的原子将被磁场偏转，从而不能穿过长度约为 30 cm 的斯特思–盖拉赫（Stern-Gerlach）磁场区域，只有仍处于 $m=0$ 子能级上的原子才不被磁场偏转，到达探测器并产生信号。如果首先利用抽运激光将原子束中处于 $m=0$ 态上的原子清空，再在原子束进入磁场前，使用一束探测激光，扫描探测光频率经过 $2^3S_1\rightarrow2^3P_J$ 跃迁时，部分处于 2^3S_1，$m=\pm1$ 的原子将先被激发到 2^3P_J 能级，再经由自发辐射落到 2^3S_1 能级，$m=0$ 子能级，这部分原子将能够达到探测器，产生电信号被探测。这样，当探测激光没有和氦原子共振时探测器上将是零背景信号，只有在激光和原子 $2^3S_1\rightarrow2^3P_J$（$J=0,1,2$）跃迁共振时，探测器上才会有信号响应，从而可以达到很高的探测灵敏度。实验中，由于需要抑制激光功率加宽效应，探测激光必须很弱（应当是饱和功率的 1%以下），实际上在探测激光作用下发生跃迁的原子数很少，因此背景信号的抑制和高灵敏的检测对于实验至关重要。

实验中需要三束激光来分别实现激光横向冷却、激光抽运和光谱探测。实验的光路部分如图 Y2.2 所示。一台 1083 nm 分布反馈式半导体激光器（DFB）的频率锁定在氦原子的 $2^3S_1\rightarrow2^3P_2$ 饱和吸收线上，然后让其通过 Yb 掺杂光纤激光放大器得到了总功率输出约为 800 mW 的激光束。它的一部分（约 700 mW）通过透镜扩束后作为横向冷却激光束输出，另一部分（约 100 mW）偏振化后作为抽运光输出。

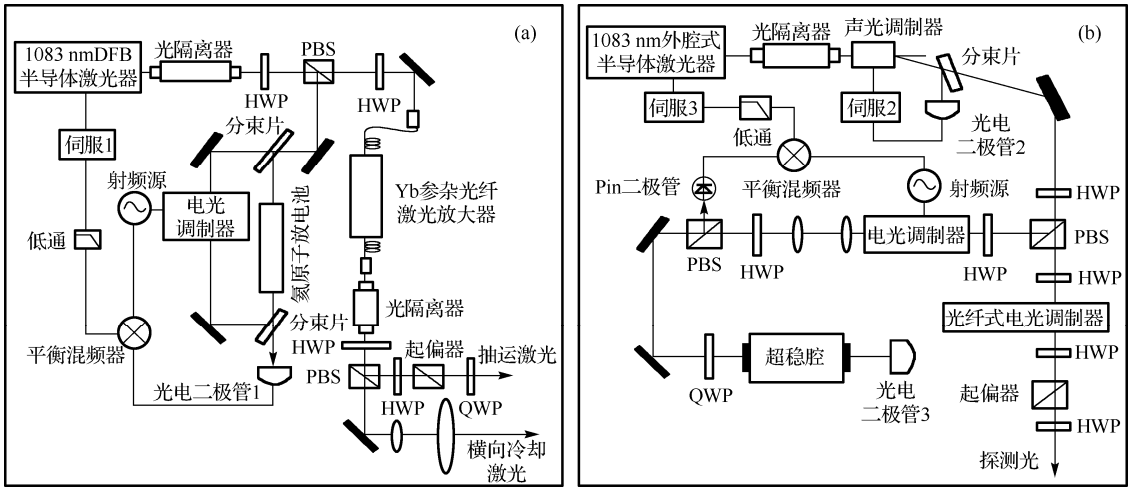


图 Y2.2　氦原子精密光谱实验光路图。（a）横向冷却和抽运激光束锁频的结构框图；（b）用于光谱探测的外腔式半导体激光器（ECDL）通过 Pound-Drever-Hall 方法锁频的结构图（PBS 为偏振分束片；BS 为分束片；HWP 为半波片；QWP 为四分之一波片）

为实现高频率精度的探测，需要探测激光具有极高的频率精度和稳定性。实验中将一台外腔式半导体激光器（ECDL）通过 Pound-Drever-Hall（一种激光频率锁定技术）方法在一个用超低热膨胀系数材料制成的法布里–珀罗（Fabry-Perot）干涉标准具（ULE-FPI 超稳腔）的一个纵模上。超稳腔置于一个真空恒温系统中，一个反馈式温度控制系统，使其温度漂移被控制在 10mK 以内。真空恒温系统的真空维持在10^{-5} Pa 水平，实验测试和模拟分析都表明，ULE-FPI 超稳腔的纵模稳定性大于于1 kHz，此外，通过一个声光调制器和自动反馈系统，输出激光的功率也被准确控制，在测量中保持恒定。激光束最后再通过一个电光调制器（EOM）产生边带，用其一个边带作为探测激光，扫描氦原子的$2^3S_1 \to 2^3P_J$跃迁光谱，来测量2^3P_J能级的精细结构，使得实验的频率稳定度完全由探测激光的锁频精度确定。若超稳腔的纵模宽度约为 300 kHz，则激光锁频精度可达 1 kHz 水平，满足实验需求。

3．实验验证与分析

该实验结果很好地验证了斯特思–盖拉赫磁场对原子束的偏转以及抽运激光的作用。其次，当抽运光频率锁定在$2^3S_1 \to 2^3P_2$频率，扫描探测激光器经过氦原子$2^3S_1 \to 2^3P_2$共振位置，检测探测器上测量得到了$2^3S_1 \to 2^3P_2$的跃迁光谱。这一结果验证了整个实验方法的可行性。

该实验用数值模拟分析方法，模拟了探测激光在不同锁频精度下，对$2^3S_1 \to 2^3P_{0,1,2}$精细结构的测量：并考虑了各种杂散电磁场干扰、激光束与原子束的准直精度等问题，通过精确的塞曼–哈密顿量公式修正，还从实验上通过三层磁屏蔽把测量区域的残留降低到（0.08 μT）量级，从而极大地提高了测量精度。

阅读 3　塞曼效应实验

A．WPZ-Ⅱ型塞曼效应仪实验步骤

（1）根据原理（装置）连接各实验设备，打开实验仪开关与各辅助设备开关。

（2）点亮汞灯，调整透镜座、干涉滤光片和 F–P 标准具座，使它们与光源同轴。

（3）调节 F–P 标准具的镜片，要求其严格平行，方法是：

① 粗调：通过标准具观察汞灯照明可见一组同心圆环，观察者的眼睛向着微调螺丝的方向移动时，圆环也会移动，这说明标准具的镜片还没严格平行，这时仔细调节三颗微调螺丝直至眼睛移动时圆环不动。

② 精调：在实验时仍需进一步调整微调螺丝，直至到在显示器上观察时图像最清晰为止。

（4）调节通过的电磁铁线圈的电流来改变磁感应强度 B（注意电流范围），观察塞曼分裂情况。

（5）用塞曼效应应用软件测量电子的荷质比及微小波长差：

① 用视频电缆连接监视器与采集卡。

② 打开图像采集卡应用软件，采集图像并保存好。

③ 执行 Zeeman 文件夹下面的 Zeeman.exe 文件进入分析系统，看到图片后按“Esc”键即可进入到实验测试界面，在此界面下处理图像。

④ 填写 B、d、λ 的值。（B 为电磁铁的磁场强度，用高斯计测量，常数 $d \approx 2$ mm，中心波长 $\lambda = 546.1$ nm）。

⑤ 单击“打开图像”按钮，打开需要测量计算的图片。

⑥ 单击“开始选点”按钮，在对话框中选择所要测量的圆环直径，点击“确定”（√），会出现环坐标系，用鼠标拖动，在同一圆环上取 3 点，为减小误差，3 点的间距尽量取大一些，就可以计算出该圆环的直径。D_1、D_2、D_K、D_{K-1} 4 个环的直径都选完后，应用软件即会自动算出电子的荷质比及微小波长差的值。

⑦ 单击“保存数据”按钮，可将测量数据保存起来。

（6）改变磁场方向，可观察纵向塞曼效应，如图 Y3.1 所示。

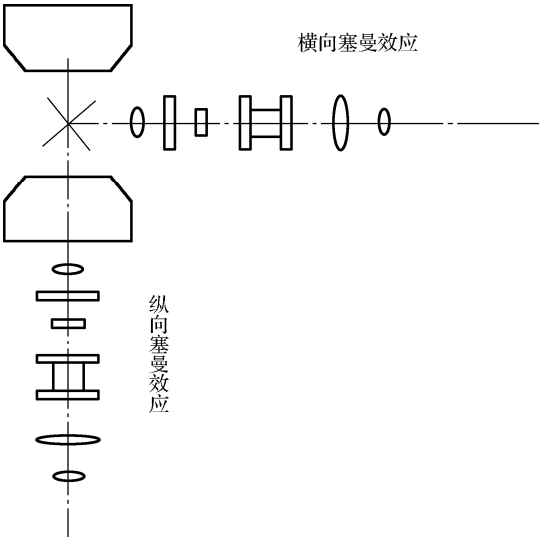


图 Y3.1　观察横向、纵向塞曼效应示意图

B．实验示例图

图 Y3.2 所示为无磁场时的干涉图，图 Y3.3 所示为有磁场时的干涉图。

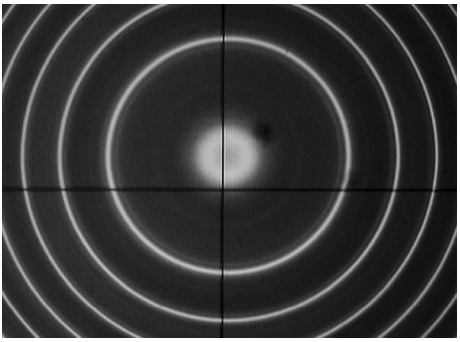


图 Y3.2　无磁场时的干涉图

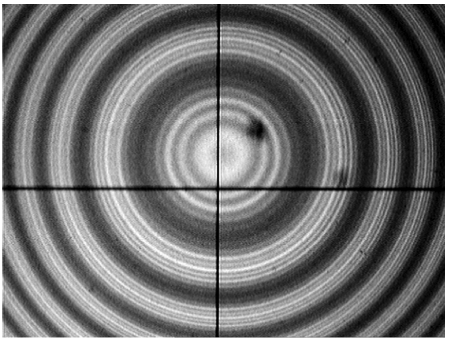


图 Y3.3　有磁场时的干涉图

C．塞曼效应实验系统评述[1]

1．引言

塞曼效应在量子论的发展历史中起了重大作用。为此塞曼曾获得1902年度诺贝尔物理奖。至今塞曼效应还是研究原子结构和能级参量的重要手段，也是激光技术、光谱技术和精密测量技术中的一种有效方法。塞曼在当年的技术条件下，实施其实验研究时，技术难度是很大的。当今的技术，已能轻松从容地让大学生去有效地观测这一重要的科学现象。在实验中，学生能接触到应用广泛的高分辨分光仪器、线光谱光源、对均匀性有相当要求的磁场、观察干涉图的光路系统、测试系统，有的还涉及光电子系统和微机信号处理系统。因此，该实验既能让学生通过光信号来看原子，又能得到一系列技术上的训练和启发，是个很好的实验。不仅适合物理系学生的近代物理实验，也适合非物理专业学生的普通物理实验。 塞曼效应实验系统尽管五花八门，但都由以下部分组成：线光谱光源和磁体，光学传输系统，预单色器及高分辨分光仪器，观测系统等。下面对以上几个问题进行讨论。

2．光源和磁铁

对光源的选择着眼于产生强的细锐的谱线；考虑到磁铁的成本，光源要尽量细小，以便置于较小的磁隙中；考虑到预单色器的分辨能力，谱线不要太丰富密集，以方便选滤特定谱线。目前普遍采用的是汞灯，尤以笔型汞灯为佳。汞的原子量大，石英放电管的温度低，使谱线多普勒宽度较小。汞有几条强谱线，波长间隔大，较易分离出某一条谱线。汞的同位素较多，且各有一定含量，因此其同位素光谱的塞曼效应自然是叠加在一起的。

磁铁提供的磁感应强度 B 应尽可能均匀，以免 B 的差异造成塞曼分裂的弥散而难分辨。B 的不均匀性至少要低于 5%；一般取 $B > 0.8$ T，常取 B～1.2 T，以免塞曼分裂量被谱线本身的多普勒宽度所掩盖。电磁铁能随意改变磁场，但成本高且重量大；永磁体小巧，成本低，强永磁体的 B 已能达到 1～1.2 T，但不易改变 B 的大小。在观察纵向塞曼效应时，磁极上要打一孔，对小型磁铁来说会严重影响 B 的均匀性，因此不少仪器不注重观测纵向塞曼效应。

3．预单色器及高分辨分光仪器

塞曼效应中谱线分裂间距大约为几十 GHz。在可见区约为 10～11 m，必须用高分辨分光仪器才能有效观测。目前普遍采用多光束分光仪器 F–P 标准具，由于级次重叠关系，需用预单色器选取狭小波长范围的光谱，再让 F–P 标准具进行高分辨研究。在教学实验中，通常采用干涉滤光片作为预单色器，但干涉滤光片通带（一般为 5～10 nm）远大于标准具的不重叠光谱范围（自由光谱区），如果光源的谱线丰富密集，就会造成谱线重叠，这时可采用单色仪或摄谱仪[2]，这样可研究的光源和谱线的随意性就大了。

F–P 标准具是观察塞曼效应的关键仪器，详尽的介绍可参阅塞曼效应实验相关文献。可供选择的仪器类型有固体介质标准具、空气隙标准具和扫描型标准具。实验中文献[3]介绍了一些选用仪器需考虑的因素，在此再强调几点：F–P 标准具的好坏，最核心的指标是两个镜面的平面度和平行度。有的文献提到平面度“应在$\lambda/20$ 以上”，其实$\lambda/20$ 是不够的，只是个

[1] 朱精敏，陈星，周小风. 物理实验. 2004, Vol. 24(12).

太低档的指标。现代优良的 F–P 标准具要求二镜面间各处的光程相差$\lambda/100$ 以下。对于空气隙标准具或扫描型标准具，平行度的调整与平面度同样重要，必须细心调整。对于固体标准具，在制作过程中，已经保证了石英基片二镜面的平面度和平行度，省去了使用时调整的麻烦。但因材料折射率总有微小的不均匀，以及固有的吸收，比起调整尤佳的空气介质标准具，还会略有逊色。

通常标准具的通光孔径并不是最重要的，甚至ϕ5 mm 的通光孔径都能进行观测。如果平面度和平行度不好，通光孔径越大越糟，这时宁愿牺牲孔径而保证平面度和平行度。

标准具的镜面膜层必须是低吸收的，现在都采用多层介质膜，它有一定的高反射波长覆盖范围，所研究的谱线波长必须在它的高反射区域内。多层介质膜往往对平镜基片造成应力，导致基片的扭曲，从而影响镜面的平面度，而且当温度、湿度改变时，膜层的应力也会发生变化，有时也会造成一定的影响。

4．光学系统

合理的光学传输系统能使实验效果更好。置于磁隙中的汞灯，由于磁隙中磁感应强度 B 不尽均匀，尤其在小型磁铁中，其不均匀更为严重，因此不同部位的汞原子发出的光有着不同的塞曼裂距，若叠加在一起就会使总的干涉图模糊，甚至不能分辨各塞曼分量。为此可以在汞灯近旁设置一个光阑 H，只在 B 较均匀的部分灯光能通过（见图 Y3.4）。

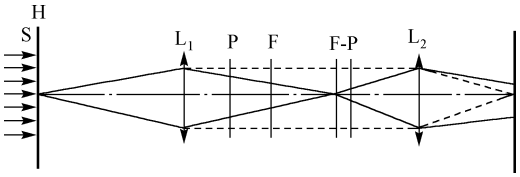


图 Y3.4　塞曼效应实验光学系统

当轴向移动会聚透镜 L_1 时，会改变在 F–P 标准具处的光束截面；也会改变成像透镜 L_2 焦面上光斑的大小。光束截面小，能减少 F–P 标准具平面度、平行度不理想的不良影响；光斑大小直接关系到干涉图的亮度。光斑太大时，光分散，像太淡；光斑太小时，外围的干涉环不显现。当光源位于 L_1 的前焦面时，L_2 的后焦面上光斑是光源的像（如图 Y3.4 虚线所示），只在像的范围内显现干涉环。这时由于像点和物点一一对应，光源处 B 的不均匀不会造成干涉图中不同塞曼裂距的混叠。在扫描型标准具中，常用光电探测器测量干涉图中心的光强在扫描过程中的变化。因此只需要很小的光源和 B 在很小空间范围内均匀就能得到强的清晰信号。当横向移动会聚透镜 L_1 时，改变了光束方向，也就改变了 L_2 焦面上的干涉图显现部位。成像透镜 L_2 的焦距 f 以平方关系影响单色光在焦面上相邻干涉环的间距，为了得到大小尺寸便于观测的干涉图就应选取焦距合适的 L_2。固体标准具的角色散正比于介质折射率 n 的平方，如采用同样焦距的成像透镜会看到比自由光谱区相同的空气隙标准具大两倍多的等倾干涉环系，环间距和环本身的宽度都会变大。

干涉滤光片的通带形状有爱里尖峰型的和近似矩形平顶型的。后者容易覆盖所研究的谱线，得到高透射率。前者的透射峰波长与光束入射角的余弦成正比，若透射峰的波长大于所研究的谱线波长，可以倾斜滤光片增加入射角使透射峰与谱线重合，能明显增大光信号的强度。

F–P 标准具是平行平面系统，其穿过 L_2 光心的法线决定等倾干涉图的中心，故调节 F–P 标准具的方位角就调节了整个干涉环系的中心位置。

F–P 标准具的不重叠光谱范围（自由光谱区）为 $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{FSR}}=\dfrac{1}{2nh}$（以波数为单位），其中 n 为二镜面间介质折射率，h 为镜间距。选择 h 的原则是使 $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{FSR}}$ 与所研究的光谱范围相匹配。在塞曼效应中，谱线分裂的光谱范围常以洛伦兹单位 L 来计量。$L=\dfrac{eB}{4\pi m_e c}$，汞 546.1 nm 的裂距为 $4L$，为避免相邻级次间重叠，留约 $0.5L$ 间隙，可以令 $\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{FSR}}=4.5L$，若取 $B\approx 1.2\ \mathrm{T}$，则 $h\approx 2\ \mathrm{mm}$。可以同时观测该谱线的 9 个塞曼分量。若 $h\approx 5\ \mathrm{mm}$，虽然在 $B\leqslant 0.5\ \mathrm{T}$ 时还不会发生级次重叠。但这时塞曼裂距较小，而每一塞曼分量都有自身的谱线宽度，就不易分辨 9 个塞曼分量。如果继续加大磁场，裂距加大，发生级次重叠，剩下 8 个、7 个…分量，逐渐变得容易分辨了，但这时已看不到该谱线的塞曼效应的“全景”了。

5．观察方法

（1）目视

利用带“+”字叉丝的可一维移动并读数的测微目镜清晰地观测成像焦面上 F–P 标准具的等倾干涉环系，测出相应塞曼分量的环直径就可算得相应塞曼裂距，并进一步作其他计算和引证。这种方法很直观、简洁，且成本低。目视法已经可以相当满意地使学生了解塞曼效应的本质，不失为一种经济实惠的好方法。

（2）拍摄

早期曾普遍采用底片拍照，经暗室处理测量干涉环直径。随着 CCD 拍摄技术的发展，这种底片拍摄技术几乎被淘汰了。现在很多仪器上配置了 CCD 摄像头或数码相机，这样得到的数字干涉图画面很容易在电脑屏幕上显示，若制作软件，可方便地进行数据处理。一维 CCD 线阵可能达到更高的像素分辨率，它在屏幕上显示的是如图 Y3.5 所示的光强分布曲线，颇有“谱”的感觉，只是其横坐标不是波长或频率的线性坐标。同时，谱的强度受照度分布和倾角的影响。

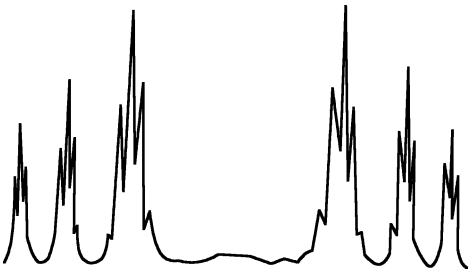


图 Y3.5　CCD 线阵所摄的汞绿线塞曼效应π分量

对于采用 CCD 摄像技术的仪器中，笔者的建议是，不管观测手段如何，还是应突出实验的物理本质和实验的关键所在，例如，F–P 标准具还应让实验者能方便而精确地调好平行度（固体标准具不需调）；能目视看到标准具的等倾干涉图中的塞曼分裂的情形等；不要把仪器做成“黑盒子”；同时不要把简单问题复杂化、把直接测量间接化，引入一些不必要的新误差源。

（3）光电扫描记录

从 F–P 标准具的干涉极大表达式 $m\lambda=2nh\cos\theta$ 可知，改变光线角度 θ、镜间距 h 或镜面间介质折射率 n，都可实现干涉光谱的扫描。

改变倾角法过去通常是转动标准具本身，在成像透镜焦平面上设置一微孔光阑，随着标准具法线取向的变化，使整套干涉环过中心地扫过微孔光阑。光电探测器接受光阑后的光强，得到类似如图 Y3.5 的“谱”，与现代的线阵 CCD 原理接近，由于 CCD 的反应速度快，无须机械转动装置，故已取代了倾角机械扫描法。这两种方法可用于 h 和 n 不易改变的固体标准

具。其缺点是标准具的角色散的非线性使扫描也是非线性的；不能利用干涉环中心色散最大处；大倾角方向干涉光束数目减少，从而分辨率下降，光强也下降。

较好的办法是扫描 h 或 n。这时干涉环的圆心位置不变，而从中心冒出（h 或 n 增大）或湮灭（h 或 n 减少），探测通过中心针孔光阑的光强，得到如图 Y3.6 所示的光谱。这样的扫描是线性的，分辨率是一致的，利用了中心色散最大的优点。

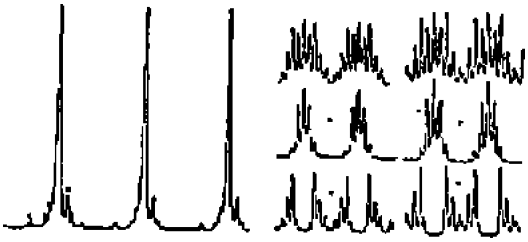


图 Y3.6　扫描 h 或 n 的 F–P 标准具光谱

改变 h 可用精密丝杆匀速移动一面镜子来实现，但这种方法稳定性差，一般不采用。通常把标准具的一面镜子固定在可以伸缩的支承材料上，这种伸缩可以是压电伸缩或磁致伸缩等，其中压电伸缩采用的最多。这种方法操作方便，反应快速，可在示波器上观察光谱。主要缺点是在改变 h 时，不易保持两镜严格平行；同时必须有一镜是可动支承结构，使其机械稳定性和温度稳定性降低。

改变镜间气压来改变 n 是广泛采用的简单而可靠的方法，扫描时不会破坏两镜的平行性，采用固定间隔环的 F–P 标准具的稳定性好，对震动干扰不敏感。这种方法的局限仅在于气压不能很快改变，故不适合研究波长和光强较快漂移的光源；同时必须有 mm 量级的镜间距，才能方便地实现几个干涉级次的扫描范围。改变气压时应该注意抑制温度的变化，以免导致不良影响。

在气压扫描标准具系统中，可利用等厚干涉直接看到两镜面平面度和平行度。这对正确调整平行度到最佳状态很有帮助，它可提供极其敏感的平行度调节指示和平面度分布指示，对了解仪器原理、理解实验的关键和提高实验精度都有重要作用，同时还可利用光阑选取平面度和平行度好的区域作为实际通光孔径，以保证仪器的优良分辨率。

在气压扫描光谱中，通常只探测透过干涉图中心的针孔光阑的光强，这里正好是标准具分辨率最高、色散最大处；由于是定点检测，不受照度分布的影响，只要光源稳定，所得到的光谱就可定量研究相对强度；且波长或频率坐标是线性的；一般使灯的像成在 L_2 的焦面上，即使光源很小（例如，采用单色仪的出光缝），只要投射到干涉图中心，信号强度就足够大；磁场不均匀的影响很小。

如果把 CCD 摄像看成二维或一维空间扫描，那么气压扫描用光电倍增管探测干涉图中心光强可看作定点的时间扫描。它们各有特色，如表 Y3.1 所示。

表 Y3.1　CCD 摄像和气压扫描的比较

比较内容	CCD 摄像	气压扫描
所利用干涉类型	等倾干涉	等厚干涉
探测速度	快	较慢
标准具调整水平	一般	有直接的极灵敏的平行度和平面度指示
光源是否在干涉图成像面成像	不成像	可成像
做定量分析的前提	难以做定量分析	只要光源稳定，可直接进行谱线强度定量分析
电脑处理数据	可以	可以
谱线波长坐标	非线性	线性
分辨率	中心高，边缘降低	高，且一致
对磁场均匀性要求	较高	较低
学生可看可动内容	较少	多

6．多谱线观察

同一原子的不同谱线，由于能级量子数、耦合情况不同，有不同的塞曼效应表现[47]。多谱线观察可引导学生关注原子的各量子数影响，全面了解塞曼效应。多谱线观测在技术上主要涉及 F–P 标准具镜面高反射波长范围是否覆盖到需观测的谱线。一般国产 F–P 标准具中多层介质反射膜常只针对汞绿线，我们制作了兼顾汞灯 546.1 nm，577 nm 和 579 nm，435.8 nm 和 404.7 nm 的 F–P 标准具可清晰观测不同谱线的反常塞曼效应和正常塞曼效应，用滤光片来分离 577 nm 和 579 nm 两条黄光线虽有困难，但这两条黄线分别分裂成 3 条塞曼分量还是可清晰观测到的。

阅读 4　电子自旋共振

A．电子自旋共振的应用

在科研中通过测定顺磁物质的 ESR 数据，将获得与物质结构有关的大量信息。为了探索更多的信息，顺磁体系的谱线常在不同的温度、频率或微波功率环境下进行记录。在化学分析的结构分析方面，从研究谱线的超精细结构和 g 因子的不对称性可鉴别出未知的过渡金属离子或晶格缺陷，或判别同一离子的几种价态。在单晶测定中可鉴别出晶格的位置和顺磁样品的对称性。此外，可从 ESR 的研究中获得有关分子和晶体中的化学键、半导体中原子的有效质量和顺磁样品浓度的信息，从研究谱线的超精细结构还可以获得核自旋、核磁矩和核四极矩等数据。在动力学方面，例如，对三重态的检测可用来研究快速变动的情况，如酶体系和光化反应等过程。在实际应用方面也可以用来测量磁场强度（在 2~100 高斯的范围）、检测杂质和研究辐照损伤等，其他如在医学方面也有很多应用。

目前用 ESR 技术来研究的体系主要如下：

1．生物体系：(a)血红蛋白（Fe）；(b)核酸；(c)酶；(d)受辐照的叶绿体；(e)核黄素（紫外辐照前后）。

2．化学体系：(a)聚合物；(b)催化剂；(c)橡胶；(d)自由基。

3．导电电子：(a)在液态氨中碱金属的溶液；(b)碱和碱土金属（细粉）；(c)合金（在其他金属时包含少量的金属合金）；(d)超导体。

4．自由基：(a)稳定的固体自由基；(b)溶液中稳定的自由基；(c)受辐照的自由基（通常在低温）；(d)凝聚放电（在气体中产生自由基，并在低温下凝聚于固体上）；(e)离子–自由基的产生；(f)三重态；(g)顺磁分子（如 NO, NO_2 和 ClO_2）。

5．辐照物质：(a)离子晶体（如碱的卤化物）；(b)固态有机化合物；(c)液态有机化合物；(d)有机单晶；(e)聚合物；(f)半导体（如 Ge、Si）；(g)光电导体（如染料）。

6．天然存在物质：(a)含过渡元素的矿物，如红宝石（Cr/AlO_3），白云石 Mn/（Ca, Mg）(CO_3)等；(b)有缺陷的矿物（如石英）；(c)血红蛋白（Fe）；(d)石油；(e)煤；(f)橡胶。

7．半导体：(a)回旋共振（如 Ge、Si 和 InSb）；(b)掺杂半导体（如掺 As、Sb、P 的硅）；(c)辐照的半导体；(d)石墨。

8．过渡元素：(a)单晶；(b)弛豫时间研究（多数于液氦温度，低功率）；(c)夹心化合物、合金。

B．电子自旋共振（ESR）技术在生物和医学中的应用[1]

电子自旋共振（Electron Spin Resonance，ESR）是检测自由基最直接、最有效的方法，是自由基生物学和医学不可缺少的重要研究技术。作者综述了 ESR、自旋标记、自旋捕集和 ESR 成像技术的最新发展及 ESR 技术在细胞膜、蛋白质结构和一些重大疾病如心脏病、老年痴呆症、帕金森综合症和中风等疾病研究及辐射损伤和植物疾病研究中的应用。

电子自旋共振（Electron Spin Resonance，ESR）又称电子顺磁共振（Electron Paramagnetic Resonance，EPR），是研究电子自旋能级跃迁的一门学科，是检测自由基最直接、最有效的方法。自由基在生物体系发挥着重要作用，体内自由基的产生和清除应当是平衡的，或者说体内氧化和还原应当是平衡的，这样人体才能保持健康。如果自由基产生过多和清除自由基的能力下降，体内就会有多余的自由基，特别是氧自由基，会损伤细胞成分，但并不出现疾病的症状。但是如果不加以调整，继续发展下去就会导致疾病和衰老的发生。因此自由基和多种疾病有关，比如癌症、心脑血管疾病、老年痴呆症和帕金森综合症等疾病。这样 ESR 就是自由基生物学和医学不可缺少的重要研究技术，因而在生物医学领域有着广泛的应用。

本文综述了 ESR 在生物医学研究中的技术发展及在生物学和一些重大疾病如心脏病、神经退行性疾病、老年痴呆症、帕金森综合症和中风等疾病研究中的应用。

1．ESR 在生物医学研究中的技术发展

ESR 虽然是研究自由基的最直接和最有效的技术，但是这些自由基必须是相对稳定的，而且要达到一定浓度才能用 ESR 技术检测和研究。而生物体系中产生的自由基大部分是不稳定的，因为自由基本身的特点就是活泼和反应性强，只有少数自由基是稳定的。ESR 的另外一个局限性是只能检测顺磁性物质，但是大部分生物物质都不是顺磁性的。这就限制了 ESR 的应用。为了克服 ESR 技术的这些局限性，一方面对仪器进行改进，另一方面近年来发展起来的自旋标记和自旋捕集技术解决了这些问题，为 ESR 应用开辟了一个新天地，获得了迅速的发展和广泛的应用，也为自由基研究做出了重要贡献。

（1）自旋标记技术

ESR 的最大局限性是只能检测顺磁性物质，但是大部分生物物质，例如细胞膜、蛋白质、核酸等都不是顺磁性的，这就大大限制了 ESR 的应用范围。1965 年 McConnell 等人引入自旋标记的概念和方法，为 ESR 应用开辟了一个新天地，也可以说自旋标记技术把 ESR 的应用范围从一个有限范围扩展到了无限。所谓自旋标记，就是将一顺磁性报告基团加到被研究体系，借助报告基团的 ESR 波谱特征反映该基团周围环境的物理和化学性质及其变化和规律。自旋标记技术包括自旋标记物的合成、自旋标记 ESR 波谱解析和应用。到目前为止已经合成 100 多种自旋标记物。现在自旋标记技术已经广泛应用于生物学的各个领域，特别是在细胞膜的流动性、蛋白质的结构和动力学性质、药理学及 ESR 成像方面研究中的应用。

[1]　赵保路、波谱学杂志. 2010. Vol. 27(1): 67.

① 自旋标记物的选择

自旋标记物应当符合以下条件：足够稳定，能够以某种方式结合或嵌入到被研究物质的某个位置，其 ESR 波谱对被研究物质及其周围环境的物理、化学性质和变化极为敏感，而报告基团本身对体系的扰动甚微。氮氧自由基化合物是最符合以上条件的自旋标记物，它有几个共同的特点，一是都有氮氧自由基，在氮氧之间有一个未成对电子，这个报告基团可以用 ESR 检测到 ESR 信号；二是在氮氧自由基周围都有 2～4 个甲基，这些甲基像保护伞一样为未成对电子提供了一个空间保护屏障，使得氮氧自由基保持长期稳定；三是都有一个功能基团 R，这个基团 R 可以是能与其他物质共价结合活性基团，就是自旋标记物，也可以是不与其他物质共价结合活性基团，而仅仅是与被研究物质非共价结合的，就是自旋探针。

② 自旋标记的波谱特征

氮氧自由基自旋标记的波谱比较简单，一般都是三线谱，在不同环境其线形和线宽发生变化。在溶液中的波谱为各向同性的波谱，可以得到 3 条等强度的共振谱。在单晶中，改变单晶和外磁场的相对取向，就可以得到不同 ESR 波谱。自旋标记物在轴对称体系，例如细胞膜，其 ESR 波谱就是轴对称的。自旋标记物被紧紧地固定在一个位置不能自由运动就会出现强固定化波谱，如结合在蛋白质上就是这种情况，其 ESR 波谱明显加宽和不对称。一些紧紧结合在蛋白质的狭小活性位置内的自旋标记也给出这种波谱。如果自旋标记物还可以做某些运动时就给出弱固定化波谱，有时会出现两种波谱同时存在的情况。

（2）自旋捕集技术

ESR 是研究自由基的最直接和最有效的方法和技术，但是这些自由基必须是相对稳定的，而且要达到一定浓度才能用 ESR 技术检测和研究。而生物体系和化学反应中产生的自由基大部分是不稳定的，因为自由基本身的特点就是活泼和反应性强，只有少数自由基是稳定的。如羟基自由基的寿命大约为 10～6 s，这是常规 ESR 波谱仪无法检测的。为了克服 ESR 技术的这一局限性，发展了自旋捕集技术，是目前研究生物和医学体系中活泼自由基应用最多也是最成功的一种方法，每年都有大量文献报道。

所谓自旋捕集技术就是为了检测和辨认短寿命自由基，将一种不饱合的抗磁性物质（称为自旋捕集剂，一般为氮酮和亚硝基化合物），加入要研究的反应体系，生成寿命较长的自旋加合物，可以用 ESR 检测。

现在已经合成上百种自旋捕集剂，最常用的自旋捕集剂有 tNB(nitroso-tert-butane), DMPO (5, 5-dimethyl-1-py rroline-1-oxide), PBN (phenyl-tert-butynitrone)，它们和自由基反应都可以生成氮氧自由基，所得 ESR 波谱的一级分裂都是氮原子引起的三重分裂，这一点和自旋标记所得到的 ESR 波谱很类似。但是自旋加合物的 ESR 波谱常常被分裂为二、三级更复杂的图谱，由二、三级分裂峰值的数目和强度可以推导出捕捉到自由基的结构和性质。

① 氧自由基的捕捉

超氧阴离子自由基不仅具有重要的生物功能和与多种疾病有密切联系，而且它还是所有氧自由基中的第一个自由基，可以经过一系列反应生成其他氧自由基，因此具有特别重要的生物功能和意义。羟基自由基是已知的最强的氧化剂，它比高锰酸钾和重铬酸钾的氧化性还强，是氧气的三电子还原产物，反应性极强，几乎可以和所有细胞成分发生反应，对机体危害极大。

DMPO 是一种对氧自由基捕集效率很高的自旋捕集剂，而且形成的自旋加合物（如 DMPO-OH，DMPO-OOH）具有一定特征的超精细分裂图谱和超精细分裂常数。DMPO-OH

的 ESR 波谱由 4 条谱线组成，强度比为 1∶2∶2∶1，这是由于 N 的超精细分裂常数等于 *H* 的超精细分裂常数的结果(aN=aH=1.49mT)，是用 ESR 技术判别羟基自由基的重要标志。

超氧阴离子自由基 DMPO 自旋加合物的典型 ESR 波谱，DMPO-OOH 的 ESR 波是由 4 组 12 条谱线组成的，其中 aN=1.43 mT，aH=1.17 mT，aH=0.125 mT。这类 R 波谱常被人们用来检验一个体系是否有超氧阴离子自由基产生的判据。

DMPO 自旋加合物不稳定，很难用于体内氧自由基检测，针对这一缺点，人们又合成了一系列新的自旋捕集剂，比较成功的有 5-(Diethoxy pho spho ry l)-5’-methy l-1-pyr rolineN-oxide (DEPMPO); 5-tert-butox ycarbonyl 5-methyl-1-py rroline N-o xide (BMPO)和 5-ethoxy carbonyl-5-methyl-1-py rroline N-o xide (EMPO)。

② 脂类自由基捕集

脂质过氧化是一个产生自由基和自由基参与的链式反应。过去人们研究脂质过氧化一般都采用总胆汁酶（TBA）法检测脂质过氧化产生的最终产物之一丙二醛（MDA），这样很难深入研究脂质过氧化的自由基机理。利用 4-POBN 自旋捕集剂在亚油酸、脂质体微粒体、突触体和红细胞膜等体系中捕捉到了脂质过氧化产生的脂类自由基，研究了它们产生的机理及天然抗氧化剂对脂类自由基的清除作用机理。

③ 单线态氧的捕集

利用叔胺四甲基哌啶（TEMPON E）可以特异地检测单线态氧，是由 3 条等强度的 ESR 谱线组成的。为了证明体系中确实有单线态氧产生，往往还需要单线态氧的清除剂 β-胡萝卜素证明。另外，四甲基乙烯（TME），2，5 二甲基呋喃（DMF），9，10-二苯基蒽（DPA）等也可以淬灭单线态氧，用以证实单线态氧的存在。单线态氧在 D_2O 中的寿命要比在 H_2O 中长 10～15 数量级，这也是鉴别单线态氧存在的一个重要方法。若在反应体系中加入 D_2O，用 ESR 检测单线态氧产率增大，进一步证明体系中确实有单线态氧产生。

④ NO 自由基的检测

NO 是内皮细胞松弛因子，能够松弛血管平滑肌，防止血小板凝聚，是神经传导的逆信使，在学习和记忆过程及免疫和疾病中发挥着重要作用。NO 是自由基，但由于它的自旋和轨道角动量耦合不能用 ESR 直接检测。有两种 ESR 技术可以检测溶液中的 NO，一种就是传统的氮氧自由基自旋捕集 NO 自由基，另一种是用铁盐络合物。前者可以和 NO 反应生成自旋加合物自由基，对化学体系产生的 NO 自由基捕集效果很好，但是很难用于细胞和生物体系；后者已经成功地用于检测体内产生的 NO 自由基了。我们利用有机溶剂抽提甲苯二氨基甲酸乙酯铁络合物（DE TC_2-Fe_2+）成功地检测了组织和培养细胞中产生的一氧化氮自由基，使 ESR 自旋捕捉一氧化氮自由基的灵敏度提高 50～100 倍。

⑤ 一氧化氮和氧自由基的同时检测

在生物体内和活细胞中，一氧化氮自由基和超氧阴离子自由基往往是同时产生的。人们过去一般是分别测定它们的产生并进行研究，这样就会造成一定误差，同时也不方便。因此，我们实验室建立了一种利用 ESR 自旋捕捉技术，把体内和活细胞中产生的一氧化氮自由基和活性氧自由基（ROS）同时捕捉住并进行检测。这样就可以既准确又方便地检测和研究体内和活细胞中产生的一氧化氮自由基和活性氧自由基的规律。

（3）ESR 成像技术

电子自旋共振成像（Elect ron Spin Resonance Imaging，ESRI）是基于 ESR 技术和 C T 扫

描成像技术的一种影像化显示和测量样品中自由基或顺磁物种的分布及其变化过程的无损检测技术。常规 ESR 只能测定自由基的种类和浓度，但是不能测定自由基的空间分布。ESRI 技术在物理学、化学、半导体学、地质学、考古学、生物学和医学等许多科研领域有着巨大的应用前景，特别是在生物学和医学中的应用价值和潜力更加引人注目。研究活细胞和活体组织产生自由基及天然抗氧化剂在细胞和心脏或脑中与 NO 和氧自由基作用的空间分布和反应动力学，给出体内自由基分布图和各种疾病的关系，这对从整体概念研究自由基在细胞和活体组织损伤作用机理有重要理论意义。

ESRI 技术从最初提出至今已有 20 多年的发展历史，但由于其技术难度高，所以从总体上来说，仍然处在技术研究和应用开发的初期阶段。我们在国内研制成功首台 L-波段的 ESR 成像仪，实现了对生物活体自由基检测和成像，填补了国内空白。又在 X-波段的 ESR 仪器上改造成功国内首台 X-波段的 ESR 成像仪，并且在上面得到了清晰的生物体内源——一氧化氮自由基成像。

① ESR 成像原理

常规 ESR 测量时，样品整体处于均匀磁场中。当满足 ESR 条件，即 $h\nu = g\beta H$ 时，产生 ESR 共振吸收，测得 ESR 信号。在 ESR 成像时，在主磁场上叠加梯度磁场，因此样品整体处在非均匀磁场中，于是样品中不同空间位置产生共振时的主磁场不同，即信号发生位移。采集的 ESR 信号经过数据处理、图像重建后，即可得到样品中自由基或自旋密度的空间位置分布图，也就是三维顺磁共振系统。

② L-波段和 X-波段 ESR 成像系统的特征

生物样品通常是大体积、含水样品，在通常所用的 X-波段电子顺磁共振仪上，由于水的高介电损失减小了谐振腔的 Q 值（Q-factor），并且 X-波段 ESR 的谐振腔比较小，无法检测大体积的生物样品，因此，动物体系 ESRI 研究通常是利用 L-波段（微波频率 0.4～1.6 GHz）进行的。但是，与核磁成像一样具有分辨率和灵敏度低的缺点。因此把 X-波段 ESR 波谱仪高的灵敏度和分辨率结合起来研制了一套空间三维和一套空间二维 X-波段的 ESRI 成像系统，可以用于研究不同植物和小型动物体系产生的内源自由基的 ESR 成像。

（4）ESR 技术在细胞膜、蛋白质结构研究中的应用

① 在细胞膜结构研究中的应用

细胞膜不仅是一个细胞的包被，而且还执行着重要的生物功能，物质的运输，信号的传递，能量的交换，生长和发育等都离不开细胞膜。我们早期就开展了利用 ESR 自旋标记技术研究细胞膜的结构和功能，合成了一系列标记细胞膜磷脂的自旋标记物，研究了肿瘤细胞膜的流动性和膜蛋白构象，后来我们又研究了自由基进攻细胞膜引起细胞膜磷脂过氧化和膜蛋白构象改变及天然抗氧化剂保护作用。

（a）ESR 研究细胞膜的相变

细胞膜由于组成的不同、所处的温度变化也分不同相，而且细胞膜的相变发挥重要生物功能。自旋标记物 TEMPO 在水相和脂相中的超精细分裂常数不同，而它在水相和脂相中的分配系数随温度而改变，利用这些性质就可以用来研究细胞膜的相变和相性质。我们利用脂肪酸自旋标记研究细胞膜脂不同层次的流动性和动力学性质，发现在细胞膜的亲水表层和深层相变温度相差很大，说明表层已经达到凝胶相而深层还是液晶相，即随着温度降低，细胞膜的相变是分层实现的。这既不像晶体那样，存在一个明显的相变点，也不像胶体那样，随

温度改变由表面向深层实现。它对温度的反映是这样的：随温度降低，表层先由液晶相向凝胶相转变；而随着温度升高，深层先由凝胶相向液晶相转变。

（b）细胞膜的流动性

流动性是细胞膜的一个重要生理特征，物质的运输、离子的进出、信号的传递、能量的转换、酶活性的大小以及肿瘤的发生、转移和发展都和细胞膜的流动性有关。我们研究了中国地鼠肺正常细胞 V79 和癌变细胞 V79-B1 膜脂不同层次的流动性和动力学性质，发现在细胞膜的亲水表层肿瘤细胞膜流动性变大，而在疏水深层，情况正好相反，澄清了过去人们不分层次地说肿瘤细胞膜流动性变大变小的混乱。研究还发现在细胞膜的亲水表层肿瘤细胞膜序参数随温度变化比正常细胞大，说明肿瘤细胞膜对温度的反映比正常细胞膜灵敏。这对癌症的热疗有一定参考价值。铅对人体的危害主要表现为神经、造血、消化、心血管和泌尿系统等的损害。而大脑是对铅毒最敏感的器官之一，微量铅即可引起神经系统的功能障碍。严重中毒可引起中枢神经细胞退行性改变，导致脑病，儿童可导致智力低下。铅的慢性低水平接触可抑制抗体产生以及对巨噬细胞的毒性而影响免疫功能。高浓度的铅对试验动物可显示某些致癌活性。尽管全世界都在努力控制和减少铅污染，但低剂量铅接触仍是一个十分严峻的问题。我们研究了铅毒性与细胞膜流动性的破坏及茶多酚的保护作用。

② 研究膜蛋白质的结构和动力学特性

蛋白质，特别是膜蛋白，具有重要生物功能，但是对其二、三级结构[1]的了解还很有限。这主要是由于它们的结晶无法用 X-晶体衍射技术测定，而 2D NMR 只能测定较小的不结晶蛋白。ESR 自旋标记与位置特异突变（点突变）技术结合就可以用来测定这一类膜蛋白的结构和动态特性。自旋标记蛋白质一般要求蛋白质分子上有特异反应基团，如半光氨酸的硫氢基，这一特征就限制了用自旋标记对蛋白质结构的研究。点突变技术能使我们把自旋标记化合物标到任何想研究的蛋白质的任何位置上。然后利用 ESR 波谱技术测定一系列标记蛋白质的突变氨基酸位置，得到水溶部分和脂溶部分的结构。

（a）探测蛋白质巯基结合位置的大小和构相变化

早期研究酶的活性部位是个相当繁杂的过程，常常是通过研究对各种侧链氨基酸有一定特异性的化学修饰对催化活性的影响，或者是通过试验各种抑制剂或底物的结合或动力学常数来做这一工作的。这些研究往往产生无法解释的结果。自旋标记的出现为研究酶活性部位的大小、形状以及在这些部位上不同基团的相对位置带来了很大的方便。马来酰亚胺自旋标记，可以特异结合到蛋白质巯基结合位置。分子结构中的 m 大小不同表明链长不同，可以用来探测蛋白质巯基结合位置的大小和构相变化，并给出该蛋白质巯基结合位置的构相方面的信息。蛋白质巯基结合位置可能位于蛋白质的表面，也可能位于蛋白质结构的深层。如果马来酰亚胺自旋标记同时结合到蛋白质的这两类巯基结合位置上，就会在其 ESR 波谱上表现出强固定化和弱固定化两个成分。如果蛋白质的构相发生了变化，强固定化和弱固定化两个成分比就会发生改变。反之，如果强固定化和弱固定化两个成分比发生改变，就说明蛋白质的

[2] 注：蛋白质结构是指蛋白质分子的空间结构，蛋白质的分子结构可划分为四级，以描述其不同的方面：一级结构：组成蛋白质多肽链的线性氨基酸序列；二级结构：依靠不同氨基酸之间的 C=O 和 N-H 基团间的氢键形成的稳定结构，主要为α螺旋和β折叠；三级结构：通过多个二级结构元素在三维空间的排列所形成的一个蛋白质分子的三维结构；四级结构：用于描述由不同多肽链（亚基）间相互作用形成具有功能的蛋白质复合物分子。蛋白质可以在多个类似结构中转换，以行使其生物学功能。对于功能性的结构变化。

构相发生了变化。我们利用不同链长的马来酰亚胺自旋标记物研究了中国地鼠肺正常细胞 V79 和癌变细胞 V79-B1 巯基结合位置的性质。通过测量和计算旋转相关时间(t)和波谱的强弱固定化比(S/W)，发现旋转相关时间(t)和波谱的强弱固定化比(S/W)随着马来酰亚胺自旋标记物的延长是连续变化的，而没有出现在某个长度突然改变，而且在正常细胞膜上蛋白巯基结合位置的旋转相关时间(t)和波谱的强弱固定化比(S/W)比肿瘤的大。因此正常和肿瘤细胞膜上蛋白巯基结合位置都是圆锥形的，而不是圆柱形的，但肿瘤细胞膜上变得更平坦和浅一些，不如正常细胞膜上那样精细和狭窄。

2-巨球蛋白（2-M）是一个蛋白酶抑制剂，分子量为 725 000，两个共价结合的二聚体用二硫键相连形成四聚体。四聚体 2-巨球蛋白（2-M）的硫脂键与甲氨反应每个单体暴露出一个巯基，同时伴随着发生构象变化和对蛋白酶抑制性质的改变。这些巯基正好被马来酰亚胺自旋和荧光标记。我们利用自旋标记技术研究 2-巨球蛋白（2-M）巯基结合位置构象，ESR 结果表明巯基结合位置是在一个大于 0.8 nm 深度的窄小环境中。由双标记结果显示在 Glx 和 Cys 之间的距离大于 1.0～2.5 nm。

（b）位置特异自旋标记物研究 S-腺苷甲硫氨酸合成酶活性位置的动力学性质

蛋白质结构动力学性质对其功能的发挥是非常关键的。酶催化过程中，可运动的蛋白质一些片段称环，其功能是覆盖活性位置和程序化反应历程。动力学研究发现，动力学构象的改变常常与催化步骤及活性位置的关闭相关。S-腺苷基氮氨酸合成酶及 ATPL-甲氨 S-腺苷基氮氨酸转移酶和腺苷基氮氨酸转移酶都有一个多肽柔性环，在催化过程它会向活性位置运动。四聚体晶体研究表明，在没有结合底物时是关闭的。但是它必须打开才能让底物进入，在催化阶段它又是关闭的。动力学研究表明它的开关需要 10^{-2} s，是化学转化的 10 倍。在它的两个位点引入特异自旋标记物，检测底物结合对运动和构象的影响。组建两个突变环：G105C 和 D107C，它们保持了野生型的酶活性。用甲基硫代磺酸自旋标记连接到一个残基的半胱氨酸上使得标记 D107R1 的反应速率（kcat）只减少 7 倍。用蛋氨酸突变半胱氨酸，最大反应速率（Km）增加 2～4 倍，使标记的蛋白的 Km 增加 2～7 倍。用 ATP 可使 Km 改变 2 倍。

（c）机械敏感通道蛋白是跨膜机械电子开关

机械敏感通道蛋白（MscL）是跨膜机械电子开关，对诸如接触、听和渗透调节等物理刺激很敏感。用 0.35 nm 分辨率解出 MscL 一个结构是高度一致的螺旋五聚体每个亚基由两个跨膜部分和一个大约 3.5 nm 突向质膜的羧基端螺旋结组成。用自旋标记 ESR 可以将这个蛋白在开、关状态和由开到关的中间状态及其动力学过程研究清楚。这里用 EPR 位置特异的自旋标记技术研究了真核细胞的机械敏感通道蛋白的机理。通过调节双层膜的形态把 MscL 捕捉在开和半关状态。中间状态的特征是在第一个跨膜 helix(TM1)的小运动。接着是伴随着 TM1 和 TM2 大的重排的转换到开的状态。这可以从自旋探针大的动力学变化，溶剂的可接近性和消失的自旋–自旋相互作用计算出来。开的状态是高的动态，在 TM1 有一个至少 2.5 nm 充满水的孔。这些结构特点表明了在机械敏感通道上有一个柔性分子机理存在。

（d）用自旋标记 ESR 技术研究线粒体解耦合蛋白 UCP 的结构和功能

解耦合蛋白位于线粒体内膜，可以调节线粒体能量代谢和产生活性氧（ROS），与肥胖症、糖尿病、炎症和细胞死亡的抑制有密切关系，可以减少缺血再灌注损伤，改变细线粒体释放活性氧和 caspase-3 的活化。解耦联蛋白，可使电子传递与氧化磷酸化解偶联。UCP-1 对于产生热量具有重要的意义。自旋标记 U1U2 和 U2U1 嵌合体也表明，在 UCP1 上的 Cys287 不运

动成分的来源。U2U1 含有 Cys287，表现出加宽谱，而 U1U2 嵌合体，没有 Cys287 在低场就表现窄谱。与 UCP1 和 UCP2 一致的是，U1U2 和 U2U1 嵌合体的 ESR 谱对三磷酸腺苷（ATP）和三磷酸鸟苷（GTP）敏感，但对鸟苷酸二钠（GMP）不敏感。这类似天然蛋白质，在加入嘌呤核苷酸时观察到 U1U2 和 U2U1 在低场变窄时至少一个 Cys 残基被核苷酸结合。

2．ESR 技术在重大疾病中的应用

（1）心脏病

心脏病是人类死亡率最高的一种疾病。缺血再灌注损伤会引起和加重人类很多严重疾病，如心脏病、中风、风湿性关节炎、运动损伤及器官的保存和移植。近来的研究结果表明，组织的缺血再灌注损伤与自由基有着密切关系。ESR 在心脏病研究中的应用，重点讨论 ESR 在心肌缺血再灌注损伤和自由基的关系。

① 低温 ESR 技术测定

这一方法很简单，将心肌样品立即放入液氮中，直接在液氮温度或接近液氮温度时（小于 100 K）测量 ESR 波谱。这样测量的 ESR 波谱是强固定化各向异性的 ESR 波谱。我们研究了大鼠心肌缺血再灌注产生的自由基和药物对氧自由基的清除作用。大鼠心肌 30 min 缺血再灌注 15 s 在 100 K 测定的 ESR 波谱与兔心肌的很类似。加入肝蛋白（SOD）、辅酶 Q 和金属硫蛋白可明显清除产生的氧自由基。联合使用 SOD 和钙拮抗剂（如硫氮卓酮）可以清除心肌缺血再灌注产生的氧自由基。

② 自旋捕集技术

将自旋捕集剂加入再灌注液一起灌注缺血心肌，或者在缺血再灌注前注射到体内，捕捉产生的自由基，形成寿命较长的自旋加合物，目前使用的自旋捕集剂主要是 PBN。我们用自旋捕集技术研究心肌缺血再灌注产生自由基和药物对自由基的清除作用。用自旋捕集剂 PBN 捕捉到了大鼠心肌缺血再灌注产生的自由基。它的 ESR 波谱由 2×3 的 6 条谱线组成，是由缺血再灌注产生的氧自由基及与心肌细胞膜反应产生的脂类自由基与PBN加合而成。加入SOD，金属离子络合物去铁敏可明显使这一信号减小，说明这一信号是由缺血再灌注产生的超氧阴离子自由基及羟基自由基引起的。

③ 一氧化氮自由基和心脏病

一氧化氮自由基具有重要生物功能，对心血管既有保护作用又可能有损伤的“双刃剑”作用在这里体现的非常清楚。心脏病，特别是心肌缺血再灌注损伤与一氧化氮自由基的关系引起了人们的广泛关注和兴趣。不仅用生理生化方法进行了研究，而且也用 ESR 技术研究了缺血再灌注过程产生的一氧化氮自由基。我们利用 3 种不同方法研究在离体和在体缺血再灌注损伤中产生的一氧化氮自由基及其作用，心肌细胞缺氧再给氧产生的一氧化氮自由基的信号转导作用，银杏黄酮和知母宁等天然抗氧化剂对一氧化氮自由基的调节作用和对心肌的保护作用。

（2）神经退行性疾病研究

目前全球人口老龄化的趋势日益明显。最新人口普查表明，我国 60 岁以上的老年人口已达 1.3 亿，已提前步入老龄化社会，到 2050 年我国老年人口数量将达到 4.39 亿，占总人口的 1/4。我国是在社会、经济不太发达，各地区发展水平又不平衡的情况下进入老龄社会的，这种社会矛盾将给我国带来比发达国家更多、更严重的一系列医疗和社会问题。因而深入研究衰老，特别是脑衰老和其相关的神经退行性疾病，例如帕金森病、阿尔茨海默病等疾病，显得尤为迫切。

从分子、细胞和载体水平上，研究与脑衰老相关的人类重大疾病的发病机理，寻求有效的预防和治疗药物及方法，不仅可以提高老年人的生活质量，减轻家庭和社会的负担，更可以为人类在新的世纪中破译脑的奥秘，最终战胜脑疾病提供重要的线索和依据。

① 帕金森综合症

本实验室利用 6-羟多巴（6-OHDA）建立预防帕金森综合症大鼠模型，探讨茶多酚对其保护作用机制。结果发现，茶多酚可以减轻 6-OHDA 诱导产生的帕金森综合症状，降低中脑和纹状体中 ROS 和一氧化氮自由基含量、抗氧化水平，增加了脂质过氧化程度、硝酸盐/亚硝酸盐含量、蛋白结合硝基酪氨酸浓度，同时还降低脑型一氧化氮合酶（nNOS）和诱导型一氧化氮合酶（iNOS）表达水平。酪氨酸羟化酶（TH）免疫染色和原位末端标记（TUNEL）法染色表明，茶多酚预处理可增加黑质致密部存活神经元，减少凋亡细胞。本实验结果证明，口服茶多酚可以有效保护脑组织免于 6-OHDA 损伤引起的神经细胞死亡，其保护作用可能是通过 ROS 和一氧化氮自由基的途径实现的。

② 中风

中风的死亡率仅次于心脏病和癌症，列于死亡病因的第 3 位，同时中风还是成年人最主要的致残性疾病。我们建立沙鼠半脑缺血再灌注损伤中风大鼠模型，利用 ESR 技术研究了中风的自由基机制和山楂黄酮对沙鼠脑缺血再灌注损伤保护作用的一氧化氮自由基调节机理，发现山楂黄酮对沙鼠脑缺血再灌注损伤有很好的保护作用，而且与一氧化氮自由基关系密切。

③ 阿尔茨海默病（老年痴呆症）

我们利用淀粉样蛋白（Aβ）诱导海马神经元凋亡和转 APP 基因 AD 小鼠模型研究中发现有大量活性氧和一氧化氮自由基产生，同时 iNOS 表达增加，与氧化应激相关信号途径 NF-kB 和 MAPK 激活。利用 ESR 方法，研究了转基因鼠海马和皮层区的 NOS 酶的活力和产生的一氧化氮自由基，结果发现在尼古丁处理的转基因鼠组，海马和皮层区的 NOS 酶的活力显著下降，而且在这两个脑区，活性氧和一氧化氮自由基的含量也有显著下降。

（3）辐射损伤

自 20 世纪 40 年代始，由于在日本广岛和长崎两颗原子弹的爆炸和大规模的核试验，造成了大量人群的辐射损伤。很多国家都开展了这方面的研究，使放射生物学的研究有了长足的进步。用 EPR 技术发现了电离辐射对机体作用会生成自由基，由此建立了机体电离辐射损伤的自由基学说，成为辐射生物学效应的重要理论，同时也成为自由基生物学与医学最早被人们关注的领域，这对推动自由基生物学与医学的发展起了重要的作用。

① 辐射治疗和氧自由基

辐射可以致癌，但辐射也可以治疗癌症，而且是一个重要方法。这种方法就是用高能辐射照射肿瘤以杀伤肿瘤细胞，为了提高疗效近年来又使用了敏化剂。用 EPR 技术发现氧自由基在放疗中发挥着重要作用。辐射产生的羟基自由基进攻细胞靶分子（RH）常常包括抽氢和形成次级自由基（.R），如果这些次级自由基不能被氢供体很快修复，就会与氧气反应产生过氧自由基（ROO.）和脂自由基（.L），这就是脂质过氧化链式反应，同时还可以破坏蛋白质和其他化合物的巯基。

② 辐射敏化剂和氧自由基

辐射敏化剂是一种化学试剂，它具有增强辐射对肿瘤的杀伤作用。我们用 EPR 技术研究了光照血卟啉同脂质体膜的相互作用，发现光照血卟啉可以使脂质体膜通透性明显增加，红外激光和紫外激光增加更明显，紫外激光比红外激光作用更大。光照血卟啉可以使脂质体膜

中脂肪酸自旋标记物 ESR 信号减小，说明发生了电子转移。光照血卟啉还可以使脂质体膜磷脂分子有序度稍有下降。光动力疗法（Pho Todynamic Therapy，PDT），又被称为光辐照治疗（Pho to Radiation Therapy，PRT）或光化学疗法（Photochemo therapy）。我们建立的活性氧和一氧化氮同时捕集的方法，检测了光照 30 min 后细胞内活性氧和一氧化氮的水平，光照以后可以使细胞内活性氧和一氧化氮均显著增加，其中活性氧增加最为明显，说明光动力反应产生的单线态氧化细胞内蛋白和不饱和脂肪酸，从而显著增加细胞内活性氧水平。

（4）吸烟中产生的自由基及相关疾病中的应用

目前我国有 3.5 亿烟民，并且还有继续增加的趋势。流行病学调查表明吸烟不仅可以引起支气管和肺损伤，而且可以导致人类最可怕的疾病癌症和死亡率最高的心血管疾病。过去人们一直认为吸烟的毒性来自尼古丁，但这是错误的。吸烟是一个很复杂的燃烧过程，在吸烟的气相和焦油中存在大量自由基，它们可以直接和间接攻击细胞成分，可能是引起各种疾病的重要原因。点燃过程中产生的大量有害气体，毒性最大的就是自由基、焦油和一氧化碳，其中亚硝胺和苯并芘是焦油中致癌性最强的两种物质。我们建立和发展了用 ESR 技术检测吸烟产生自由基的方法。因为吸烟产生的自由基分布在焦油和气相中，它们的性质差别很大。焦油中的自由基比较稳定，可以直接用 ESR 测定。气相中的自由基活泼，不稳定，不能用 ESR 直接测定，采用自旋捕集技术测定。

① 吸烟焦油中的自由基

吸烟的焦油是吸烟烟气中颗粒大于 0.1 μm 的物质，其中包括几种特别稳定的自由基，可以用 ESR 直接观察到。通过 ESR 波谱分析，发现它们主要来自醌/半醌自由基（Q./QH.）、多环芳烃自由基、碳和磷自由基，后 3 者的浓度在焦油中比较低，只占 15%，特别是最后两个就更低。每支烟所含焦油中自由基的浓度大约为 6×10^{14} 个自由基。多环芳烃自由基是一类直接致癌物，其 ESR 信号不宜饱和但在室温不宜观察到。焦油中的主要自由基成分是 Q./QH.，大约占 85%，其 ESR 信号很容易饱和，在低温很容易观察，这是一类非常重要的自由基，很容易自氧化产生氧自由基，从而导致一系列毒理反应。

② 吸烟气相中的自由基

吸烟气相中的自由基多是瞬时不稳定自由基，不能用 ESR 波谱仪直接观察，需要用自旋捕集技术。我们用自旋捕集剂 PBN 和 DMPO 捕捉到了吸烟气相的自由基，其中主要是烷氧基（RO.）和烷类（R.）自由基。这些自由基是在吸烟燃烧形成的气流在流行过程中不断形成的，吸烟气相中的自由基多是瞬时不稳定自由基，主要是一氧化氮、二氧化氮、RO 和 R.自由基。首先含氮物质在吸烟燃烧时氧化生成大量 NO，遇氧生成反应性更强的 NO_2 自由基，它可以和吸烟燃烧生成的烯类物质反应生成烷类自由基 R.，R.可以和 O_2 反应生成烷过氧自由基 ROO.，ROO. 又可以和 NO 反应生成烷氧自由基 RO.。这些自由基遇到细胞成分就会发生反应，不仅与细胞膜发生脂质过氧化反应，还可以氧化蛋白质和核酸。正是自由基的高反应活性，对细胞的损伤作用成为它引起各种疾病的重要原因。

（5）在植物抗病和感病作用研究中的应用

动物系统研究表明一氧化氮自由基和活性氧在免疫反应中发挥着重要作用。最新研究发现一氧化氮自由基作为活性氧的合作者启动植物的保护基因和过敏坏死反应。一氧化氮自由基和活性氧在植物抗病反应中起着极其关键的作用。单独活性氧还不足以导致细胞死亡，一氧化氮自由基的介入和协调才可引起植物感染部位细胞的死亡，从而引起过敏坏死反应。本实验室自 2000 年开始就着手利用电子自旋共振研究一氧化氮自由基在植物免疫反应中的重要作用，取得了一些进展。

① ESR 检测植物产生的 ROS 和一氧化氮自由基方法的建立

在植物中检测一氧化氮自由基与动物组织中检测有相同之处也有不同之处，相同的是原理，不同的是方法。我们仍采用 ESR 自旋捕集技术的原理，因为植物与动物的一个明显区别是植物细胞有细胞壁，而动物则没有。植物与动物另外一个不同的是其根、叶、茎分离后可以在相当长时间维持正常生理状态，这为体内检测自由基带来极大方便。我们建立和发展了测定植物体系产生一氧化氮自由基的方法，有直接方法和间接方法，有离体的也有在体的，这些方法为研究植物体系产生一氧化氮自由基的规律及其在植物抗感病和植物免疫反应的机理发挥了重要作用。

② 一氧化氮自由基在小麦条锈病抗感过程中的作用机理

条锈菌引起的小麦锈病是世界上许多地区小麦的重要病害。利用抗病品种是防治小麦锈病的主要措施。我们利用 ESR 技术研究的内源一氧化氮自由基与小麦不同抗性类型的关系，发现一氧化氮自由基启动的时间点和强度是决定抗病类型的关键因素；同时利用外源一氧化氮自由基和寡糖素对小麦抗条锈性的诱导，证明了在小麦的过敏性坏死反应（HR）中一氧化氮自由基与毒性病原菌信号的协同作用以及诱导抗性中一氧化氮自由基的时间进程与低反应型抗性中一氧化氮自由基时间进程的一致性。通过分光光度法和蛋白印迹法分析了一氧化氮自由基的来源，并对一氧化氮自由基的多种来源进行了研究。

③ 亚硝酸还原酶是高等植物一氧化氮自由基的重要来源

在动物体，一氧化氮合酶几乎是一氧化氮自由基的唯一来源，但是在植物中一氧化氮自由基的来源就复杂得多，而且还有争论。我们利用 ESR 技术研究了高等植物中一氧化氮自由基的来源，结果表明硝酸还原酶活性是在两个水平上控制的：（1）硝酸还原酶基因表达控制硝酸还原酶蛋白水平；（2）蛋白调节硝酸还原酶活性。这些结果表明小麦苗中产生的一氧化氮自由基主要是通过硝酸还原酶催化产生的，但是这并不是唯一途径。

3．ESR 技术在抗氧化剂及药理学研究中的应用

中药是中华几千年医药实践总结出来的，是我国历史的愧宝，对保障中华儿女身体健康发挥了重要作用。尽管很多中药治病的机理还不清楚，但是其医疗效果是确实存在的。在中医药现代化过程中，如何研究和解释中药治病的机理就是一个重要内容。我们利用 ESR 技术研究发现，很多中药，特别是中草药的有效成分都是天然抗氧化剂，例如五味子、黄芩、丹参等的药理学及其有效成分对氧自由基清除作用和对细胞成分的保护作用。

（1）五味子药理学作用

五味子的有效成份包括一组五味子素，主要有五味子酚（Sal），五味子醇甲（SolA），五味子甲素（SinA），五味子乙素（SinB），这些结构不同的五味子素具有不同的药理作用。为了探讨它们药理作用不同的根源，我们用自旋捕集技术研究了不同结构五味子素在不同体系中对氧自由基的清除作用。结果发现，结构不同的五味子素对氧自由基的清除作用不同。五味子醇甲和五味子乙素对佛波醇（PMA）刺激多形核白细胞呼吸爆发产生的氧自由基的 ESR 波谱有明显清除作用，五味子乙素对这一细胞体系产生的氧自由基的清除作用比五味子醇甲强，它们对氧自由基的清除能力大于维生素 E，但小于维生素 C。

（2）黄芩甙及其铜锌络合物药理作用

黄芩含有丰富的黄酮类化合物。黄芩甙在临床上主要用于抗菌消炎和抗感染。黄芩甙及其铜锌络合物的应用体现在对氧自由基的清除作用，对羟基和超氧阴离子自由基清除的速率常数和对血红

蛋白损伤的保护作用。用光照核黄素体系产生超氧阴离子自由基，这 3 种物质都不同程度清除了该体系产生的超氧阴离子自由基，其中黄芩甙铜络合物清除能力最强，黄芩甙锌次之，黄芩甙最弱。锌离子对该体系产生的超氧阴离子自由基没有影响，铜离子可使该体系产生的超氧阴离子自由基转化成羟基自由基。发现黄芩甙及其铜锌络合物对氧自由基引起红细胞膜损伤有明显的保护作用。

（3）在研究山楂黄酮的抗氧化和健康作用中的应用

山楂黄酮是目前我国唯一一个取得药字号的黄酮类药物，我们利用电子 ESR 技术检测了山楂黄酮对自由基的清除作用，发现山楂黄酮对 Fenton 反应产生的羟基自由基有很强的清除作用，是银杏黄酮的 1.3 倍，但比维生素 C 稍弱；对黄嘌呤/黄嘌呤氧化酶体系产生的超氧阴离子自由基有非常强的清除作用，是维生素 C 的大约两倍，是银杏黄酮的大约 18 倍；山楂黄酮对过氧亚硝基也有很强的清除作用，是维生素 C 的大约 1.4 倍，比银杏黄酮的弱一些。并可以清除线粒体膜脂质过氧化产生的脂类自由基，这无疑是山楂黄酮具有以上药物功能的重要基础。

（4）在研究丹参酮抗氧化途径及其对心脏病的治疗作用机理中的应用

丹参、复方丹参和丹参酮已经广泛用于临床治疗各种疾病，特别是心脏病，效果显著。我们利用 ESR 技术研究了丹参酮做抗氧化剂治疗心脏病和防止阿霉素毒性的机理，发现丹参酮对这一体系产生的超氧阴离子自由基清除率还是比较明显的，而且有明显的剂量依赖关系，但检测不到丹参素和丹参酮对 Fenton 反应产生的羟基自由基的清除作用。发现丹参酮对起动脂质过氧化的活性氧自由基的清除能力并不强，但对脂质过氧化过程中的脂类自由基有较好的清除效果。发现鱼藤酮，抗霉素 A 阻断线粒体呼吸链产生的自由基主要是羟基，用 KCN 阻断线粒体也得到羟基自由基。丹参酮对心肌亚线粒体产生的羟基自由基的初始强度没有什么作用，但显著加速所测试的自由基信号的衰减。

4．ESR 在生物医学研究中的发展趋势

通过以上讨论我们可以看出，近年来国际和国内 ESR 技术在生物医学研究中获得了迅速发展，并在生物学和一些重大疾病如心脏病、神经退行性疾病、老年痴呆症、帕金森综合症和中风等疾病的研究中获得了广泛的应用。但是由于 ESR 技术的局限性，不论是技术发展，还是在生物医学研究中，特别是临床中的应用，ESR 与 NMR 相比就显得相形见拙了，它还存在很多发展的空间和余地。这对于在生物医学研究中从事 ESR 技术的工作者来说既是挑战又是机遇。

阅读 5　磁性纳米颗粒系统的铁磁共振和共振线宽分析[1]

1．引言

在非磁性材料上嵌入磁性颗粒材料而具有异常的磁电阻、相转变、各向异性等特性，特别是磁性纳米颗粒系统特征的铁磁共振（FMR）更是引起了人们的极大注意。1992 年 John

[1]　郑勇林，杨敏．云南大学学报（自然科学报）. 2007. Vol. 29(3): 386.

研究了 Co-Ag 颗粒系统的（GMR），2001 年 Kakzei 研究了以 Al_2O_3 为基底的 Co/Fe 颗粒的（FMR）性质，2002 年 De Biasi 研究了大表面上铁磁纳米颗粒的无序分布。他们研究认为磁性材料的磁电阻效应、相转变是与颗粒磁矩及颗粒的分布有关，且由外磁场 H 和退磁场的共同作用所决定，在磁性颗粒系统中，退磁效应是敏感的，它与样品的形状、颗粒的尺寸及颗粒磁各向异性的分布有关。因而对颗粒膜的静磁性、FMR 等性质的研究有十分重要的意义。

De Biasi 和 Devezas 较早研究了 FMR 谱随温度的变化。在近年，Raikher 和 Stepanov 及 Gazeau 在考虑大的塞曼相互作用和各向异性能限制下的超顺磁共振中深化了他们的理论，并从 FMR 的线型、颗粒的物理参数（各向异性、磁矩）等方面对这些理论进行了研究，认为纳米颗粒系统有效场 H_{eff} 的作用应该是应用场 H 和各向异性场的线性相加，并且在超顺磁区域它们的结果显示出有效各向异性场随温度的增加而减少，减少的比率由塞曼相互作用对热能的比率决定。他们还指出：形状各向异性与单轴各向异性项有相同的函数依赖关系，这与相关文献的研究有所不同。

上述理论是在假设了每一颗粒已在应用场和被热激励的各向异性场相加的有效场作用下描述的，然而，这种方法对单纳米颗粒到大量粒子系统的过渡过程仍不清楚，例如薄膜在叠加场中的共振场是非线性的。但 Smit 和 Beljers (SB)形式对块体和薄膜的 FMR 就很自然，这里也包含了较小各向异性的线性模型（LM）。基于上述原因，本文从理论上对非相互作用磁性纳米颗粒系统的 FMR 线型模型做更进一步的研究。在超顺磁区域有效各性异性场 H_A^{eff} 对塞曼（Zeeman）相互作用和附加应用场 H 具有不稳定性，这种情况在 H_A^{eff} 较小（高温区域）且 $H_A^{eff} \approx H$ 时，变得更显著。对此，我们提出随机颗粒阵列及参数特征对这个结果的影响机制，并提出铁磁单畴纳米颗粒与单轴形状各向异性和非线性的 SB 模型与 LM 模型的理论(包含热波动)，文章着重在观察量（FMR 线性形状、线宽、共振场）和颗粒参量（磁矩、各向异性，固有的 FMR 线宽）方面的解释。

2．理论

2.1 非相互作用磁性纳米颗粒系统的 FMR 线型模型

铁磁共振的一般处理方法是从铁磁体的能量关系出发来处理这一问题，在块状系统 FMR 产生的条件是从应用场存在的系统中获得自由能 F，其一般表达式为

$$F = -\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H} + \frac{1}{2}\boldsymbol{M}\cdot N\cdot\boldsymbol{M}\cdot + \text{其他各向异性项} \qquad (\text{Y5.1})$$

这里第一项是磁矩 $\boldsymbol{M}$ 和应用场 $\boldsymbol{H}$ 之间的塞曼相互作用；第二项是相应的形状各向异性能，N 是退磁因子；其他各向异性项包括（磁晶各向异性能 F_k、退磁能 F_N、交换能 F_{ex} 以及外磁场能）等能量。在某些情况下，有些场可不考虑，在这里仅仅是一种表示。在本文中我们将集中讨论形状各向异性，如果我们限于讨论单畴晶体磁矩的一致进动，可以不考虑交换能。对于旋转椭球形状各向异性等于单轴各向异性常数 $K_u = (N_{//} - N_{\perp})M_s^2/2$，这里 $N_{//}$、$N_{\perp}$ 为分别平行和垂直椭球旋转轴的退磁因子，M_s 是每单位体积的饱和磁化强度。一般情况，在 K_u 中的各向异性可写成 $K_u\cos^2\alpha$，这里 α 是 $\boldsymbol{M}$ 和各向异性轴之间的角度。

当磁矩 $\boldsymbol{M}$ 离开平衡位置有一个较小的偏离（偏离量为 $\Delta\theta$、$\Delta\phi$），在出现 FMR 时发生微

波吸收，它的平衡位置由求解 $\left.\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\theta}\right|_{\substack{\theta=\theta_0\\ \phi=\phi_0}}=0$ 和 $\left.\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\varphi}\right|_{\substack{\theta=\theta_0\\ \phi=\phi_0}}=0$ 所确定。考虑 F 对 θ 和 ϕ 的二次微商，有如下和公式

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2=\frac{1}{M_S^2\sin^2\theta}\left[\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}\theta^2}\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}\phi^2}+\left(\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}\right)^2\right] \tag{Y5.2}$$

这里 $\omega=2\pi v$，v 是微波频率，$\gamma=\frac{\mu_0|q|g}{2m}$ 是旋磁因子，g 是朗德因子，θ 和 ϕ 是与参考轴有关的磁矩的方位角和极角，这个方程包含了右手系共振场和自洽解释。

热波动将减少有效磁化强度和各向异性，减少的强度依赖于存在的角度。这种假设最初是由 Biasi 和 Devezas 提出，其概念是塞曼相互作用的平均自由能用玻尔兹曼分布给出。后来 Raiker 和 Stepanov 修正了这个概念，他们是基于在大场限制下福克–普朗克（Focker–Planck）方程所确定，这些作者延伸了这概念并获得了相同的结果。无论怎样他们指出的形状各向异性的相关函数是与单轴各向异性相同的，这与 Biasi 和 Devezas 的结果相抵触，所以，当磁化强度一样时他们提出相关的函数依赖关系，对于旋转椭球的形状各向异性项这时有下列形式

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{M}\cdot N\cdot\boldsymbol{M})/M_S^2=&N_\perp\left\{\begin{matrix}[\cos\theta_n\sin\theta\cos(\phi-\phi_n)-\sin\theta_n\cos\theta]^2\\+\sin^2\theta\sin^2(\phi-\phi_n)\end{matrix}\right\}\\&+N_{//}\left\{\begin{matrix}\sin\theta_n\sin\theta\cos(\phi-\phi_n)\\+\cos\theta_n\cos\theta\end{matrix}\right\}^2-\frac{1}{3}\end{aligned} \tag{Y5.3}$$

这里 $(\theta_n、\phi_n)$ 是与各向异性轴和参考轴形成的角度，由于自由能项依赖于角度，有效振幅又是由塞曼形状各向异性项的热波动所致，因此，在这个概念上我们将得到下面表达式

$$\begin{aligned}F=&-M_SHL_1(x)\sin\theta\cos\phi\\&+\frac{1}{2}(N_{//}-N_\perp)M_S^2L_2(x)\times\left[\sin^2\theta\cos^2(\phi-\phi_n)-\frac{1}{3}\right]\end{aligned} \tag{Y5.4}$$

这里 $x=\mu H/k_BT$，μ 为颗粒磁矩，$L_1=\coth(x)-1/x$ 是朗之万（Langevin）函数 $L_2=1-(3/x)L_1$，$N_{//}$ 和 $N_\perp$ 分别平行和垂直椭球旋转轴。特殊地，在方程（Y5.4）中我们假设磁场沿着 X 轴，φ_n 为 X 轴和各向异性轴的夹角，X 轴在 X-Y 平面内。这样在包含了热波动效应在内的有效自由能在较大磁场限制和小角依赖上与 $T=0$ 时初始自由能一样。

由于自由能有相同相关函数的事实，我们以自由能热修正量 f 代替方程（Y5.2）中的 F 得到 FMR 方程。在这种情况下，从 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}\theta=0$ 的条件，我们确定平衡磁化强度是在 X-Y 平面，所以当 $\theta_{cq}=\pi/2$ 时，f 的横向微商为零，这样方程（Y5.2）简化为

$$\begin{aligned}\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2&=\frac{1}{M_S^2}\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\theta^2}\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\phi^2}\\&=[H_r\cos\phi+H_A^{eff}\cos^2(\phi-\phi_n)]\times[H_r\cos\phi+H_A^{eff}\cos(2(\phi-\phi_n))]\end{aligned} \tag{Y5.5}$$

式中，H_r 是共振场，$H_A^{eff}=(N_\perp-N_{//})M_S\cdot\frac{L_1(x)}{L_2(x)}$，$\phi$ 是磁化强度平衡时的位置（从自洽方程 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}\phi=0$ 时获得）。从式（Y5.5）可见，一般情况下 H_r 为非线性，这就暗示 H_r 与 SB 模型一致。

但当在很小的各向异性，且 $\boldsymbol{M}$ 平行应用场时，H_r 能从方程（Y5.5）关于 H_A^{eff} 的一次式中获得，即

$$H_r = \frac{\omega}{\gamma} - (H_A^{eff}/2)\left[3\cos^2(\phi_n) - 1\right] \tag{Y5.6}$$

式中的 ϕ_n 是应用场和各向异性轴之间的夹角，这个结果与 Raikher 和 Stepanov 的结果一致，方程（Y5.6）表明 H_r 与 H_A^{eff} 线性相关。

然而，大家知道 H_r 与各向异性场的关系是非线性的，我们现在的目的是希望从非相互作用的纳米颗粒随机分布的铁磁共振（FMR）谱里获得相关（线宽、共振场、线性形状）参数，并与应用的单轴形状各向异性的 SB 模型和更广泛使用的 LM 模型的结果比较。

在考虑线宽上我们将从不同固有 ΔH_0 中观察获得共振谱之间的（峰-峰 ΔH_{pp}）线宽值。由于在（取向、尺寸、形状）上的随机分布，观察到随机分布纳米颗粒系统线宽有一个不均匀的加宽。在这个模型下这些分布需要考虑尺寸和形状分布的组合。

2.2 共振线宽分析

通过求朗道-栗弗席兹（Landau-Lifshitz）方程在有限阻尼时的线性解，得到磁导率张量对角元素 $\mu = \mu' - \mathrm{i}\mu''$，考虑在正圆偏振场作用下，有共振峰形状为洛伦兹型的磁导率关系式

$$\mu''_+ = \frac{\lambda\omega}{(\omega - \gamma H)^2 + (\lambda/\chi_0)^2} \tag{Y5.7}$$

式中，λ 为阻尼系数，ω 为交变场频率，χ_0 为静磁化率，由该式求出共振线宽为

$$\Delta H = \frac{2\lambda}{\gamma\chi_0} \tag{Y5.8}$$

共振峰的吸收强度（峰值）

$$\mu''_+(\max) = \frac{\omega\chi_0^2}{\lambda} = \frac{2M}{\Delta H} \tag{Y5.9}$$

式（Y5.9）将共振线宽 ΔH 与不易测量的阻尼系数 λ 联系了起来。

为了进一步研究磁性颗粒的 FMR 谱的线型，首先考虑颗粒对磁场 H 的取向，再加上每一纳米颗粒激化场的贡献，最后给出确定场。在 LM 的情况下，共振场 H_r 可从各向异性轴的角度位置和遍及方位的积分而获得。SB 模型的应用要求磁化强度取向在 1×10^{-4} rad 和自洽计算值在 $1\times10^3/4\pi$A/m 范围内的共振场所决定。最后，我们完成一个遍及所有颗粒取向的步长不超过 $\pi/50$ 的积分以确定洛伦兹（Lorentzian）线型与固有线宽 ΔH_0。事实上，在数值计算中为简单起见，我们设置了 ΔH_0 为常数，以便从数学上较容易确定线型与线宽。尽管在低温 T 时固有的线宽比期望的小，但这也能使其在室温附近有一个较好的近似。考虑吸收引出的洛伦兹线型对易轴分布状态的积分，其闭合形式的积分为

$$I = \alpha\int_0^{\pi/2} u_n(1+u_n^2)^{-2}\sin\phi_n \mathrm{d}\phi_n \tag{Y5.10}$$

这里 $u_n = (H_r - H)/\Delta H_0$、$H_r = \omega/\gamma + H_A^{eff}$ 及 $H_A^{eff} = \frac{1}{2}(N_{//} - N_\perp)M_s(3\cos^2\phi_n - 1)L_2(x)/L_1(x)$，求上式关于 ϕ_n 的积分得到

$$I = K_1 + K\,\mathrm{Re}\left[\frac{\arctan(i\sqrt{A/(i+B)})}{\sqrt{A(i+B)^3}}\right] \tag{Y5.11}$$

式中，$K = \alpha/(4\Delta H_0)$；$K_1 = \dfrac{K(A+2B)}{(1+B^2)[1+(A+B)^2]}$；$A = 3H_A^{eff}/\Delta H_0$；$B = (\omega/\gamma - H - H_A^{eff})/\Delta H_0$，方程（Y5.11）中的 arctan 定义在$[-\pi,\pi]$范围。

对单轴形状各向异性场为 $H_A = 480\times10^3/4\pi$(A/m)、形状率（长扁椭球）为 1.12 的随机取向颗粒（颗粒直径≈2.9 nm，$M_s = 640\times10^3$(A/m)，颗粒磁矩 $\mu = 900\mu_B$）进行计算。图 Y5.1 所示为两谱固有线宽为 $\Delta H_0 = 200\times10^3/4\pi$ (A/m) 情况下该体系的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}H - H$ 曲线。在这个插图中显示两种不同温度下的 LM 和 SB 模型结果，图 Y5.1(b)是用同样方法计算的扁平椭球形的 FMR 谱。注意，这仅仅是考虑了形状率（长、扁椭球：椭偏率为 1.12）时引起的较大的形状各向异性现象。

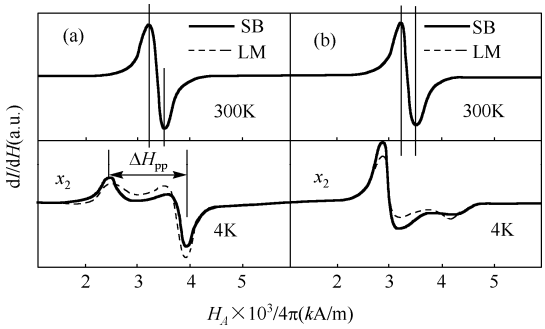


图 Y5.1　不同温度下固有线宽为 $\Delta H_0 = 200\times10^3$ (A/m) 情况下该体系的 LM 和 SB 模型的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}H$ 谱线：(a)为长椭球；(b)为扁平椭球

从上面计算可见在高温（室温）时“峰–峰” ΔH_{pp} 线宽是很清楚的。在低温情况，由 FMR 频谱获得的 ΔH_{pp} 就不清楚了，而且这两个模型曲线有明显的差异，如长（扁平）椭球在外场下两峰有很大的差异。为了从观察的线宽较准确的获得各向异性的特性，ΔH_{pp} 应从两峰分离最宽处进行测量。

即使两个模型频谱相似，但从 SB 和 LM 模型描述的微粒取向与共振场对不同的角度的依赖还是有一些区别。为了量化这两个模型之间的差异，我们在图 Y5.2 中绘出了考虑 LM 和 SB 之间点对点的均方偏差（RMS），实际是与 SB 模型计算的 RMS 在零点的强度比较所得。图 Y5.2 所示为不同 ΔH_0 的（$RMS - H_A$）曲线，从图可见 RMS 最初随各向异性增加而渐增。从 RMS = 1 的值开始 LM 峰渐出现转移，实质是以局部的 SB 峰不与 LM 峰交叠的一种方式从 SB 转移到 LM。狭窄的固有线宽符合在相反的峰出现的这种情况对最大值的观察（也就是说：SB 局域最大与 LM 局域最小一致）。我们注意到 RMS 偏差很大，即使线性形状是相似的。

在 Y5.3 图(a)中，还描述了长椭球体 ΔH_{pp} 随 H_A 的变化，在 $T = 4$ K 及所有其他参数固定的情况下，计算 ΔH_{pp}（为两峰分离最宽处，相邻的峰和谷）的值，由图可见，LM 和 SB 对不同固有宽度 ΔH_0 的 ΔH_{pp} 较为接近，只有很小的差异，事实上 ΔH_{pp} 可被看作 H_A 的函数。LM 和 SB 模型之间较小的差异是因为它们的非线性特性；从图还注意到一点，对较大的 ΔH_0，其各向异性场效应是减少的，这效应减少是因为两个模型之间的 RMS 减少。共振谱的另一个典型特征是共振场 H_r，颗粒各向异性轴随机分布的情况下，每一模型有它自己的 H_r。因此，

非线性颗粒随机取向的整体的共振场不能在光谱中清楚的定义。一些学者以 H_A 零水准的交叉点的值为 H_r，在图 Y5.3(b)中，我们提出不同 ΔH_0 下各向异性长椭球函数 H_r 的标准，图中显示不同 ΔH_0 时，H_r 随 H_A 的增加而增加（相对扁平椭球而言）。对于 LM 模型，在 H_A 大于 $0.5\times10^3/4\pi$A/m 后，H_r-H_A 基本成线性关系；而对于 SB 模型，特别是 $\Delta H_0=0.6$ 时，H_A 大于 $1.5\times10^3/4\pi$A/m 后才具有线性关系。许多早期对纳米颗粒系统的报道认为：当温度 T 较低时 H_r 将减少，对观察到的这个 H_r 的减少可从 ω/γ 的值给予解释：它本质是由于磁化强度的衰减效应，另一方面发现朗道-粟弗席兹（Landau-Lifshitz）方程也能很好的描述观察到的光谱。然而为了定性的使观察到的线型和共振场匹配，这个理论要求当温度变低时应增强阻尼，这在物理范围正与期待的相反。最近，Verdes 等完成了包括偶极和交换相互作用在内的随机分布颗粒的蒙特卡洛（Monte Carlo）模拟，他们显示在低共振场观察的情况下，交换效应对共振线是重要的，总之这项工作使我们对颗粒之间的相互作用认识更为清楚。

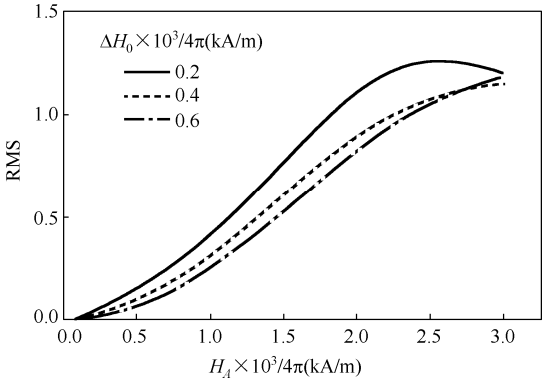


图 Y5.2　离散颗粒（LM 和 SB）模型之间点对点的均方偏差（RMS），图中 SB 模型磁矩 $\mu=900\mu_B$、形状各向异性 $H_A=480\times10^3/4\pi$(A/m)，并与 SB 模型计算的 RMS 在零点的强度比较

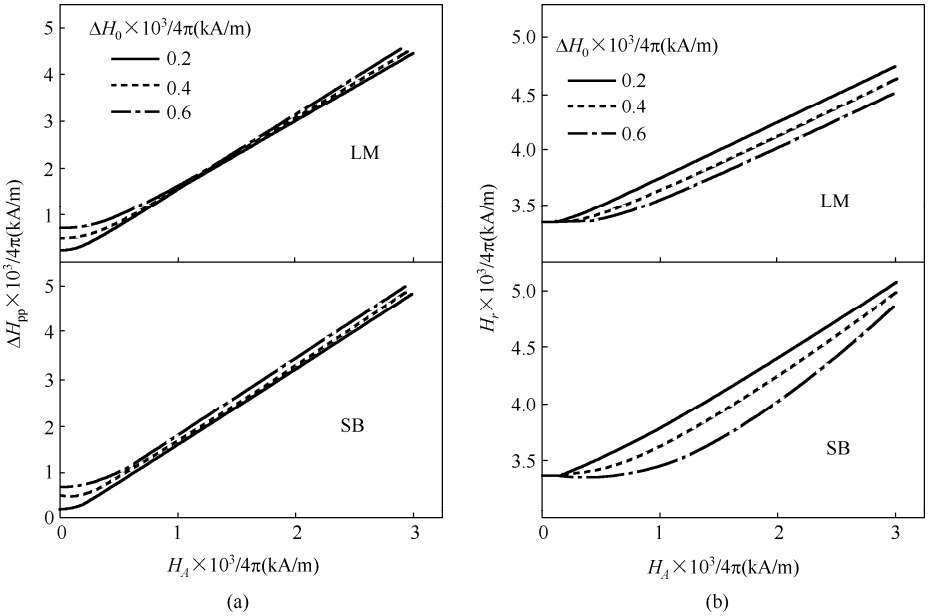


图 Y5.3　(a)LM 和 SB 模型的 ΔH_{pp} 随固有线宽变化；(b)LM 和 SB 模型在 H_A 为零时共振场具有相同的值

另一方面，从上述讨论结果使我们相信温度是峰–峰宽度变化的最直接相关的原因。从图 Y5.4 中三个不同的 ΔH_0 下的 $\Delta H_{pp}-T$ 曲线可见，在高温时 ΔH_{pp} 趋于固有宽度值为 $2\Delta H_0/\sqrt{3}$ 的渐近线，相应为洛伦兹线型。所以在高温下将可能从实验导出 ΔH_0，这就是在图 Y5.4 中显示的在高温 T 时 ΔH_{pp} 渐近水平线（粗线部分），这是由于在高温时 LM 和 SB 模型本质上有相同的结果。从 ΔH_{pp} 将可能使用更简单的 LM 方法导出颗粒磁矩 μ 值和渐近值 $2\Delta H_0/\sqrt{3}$，在高温限制下能获得 LM 模型精确解

$$\Delta H_{pp}=\frac{2}{\sqrt{3}}\Delta H_0+\frac{8\sqrt{3}}{5}\left(H_A^{eff}\right)^2/\Delta H_0 \qquad \text{（Y5.12）}$$

这里第一项来自固有线宽，第二项是相应随机易轴的贡献，在颗粒磁矩为 μ 时，式（Y5.12）的第二项能被表示成 $(8\sqrt{3}/125\Delta H_0)(H\mu H_A^0/k_BT)^2$。假定在高温极限 ΔH_0 为常数，只要 μ 确定，则

$$\Delta H_{pp}\propto\frac{1}{T^2} \qquad \text{（Y5.13）}$$

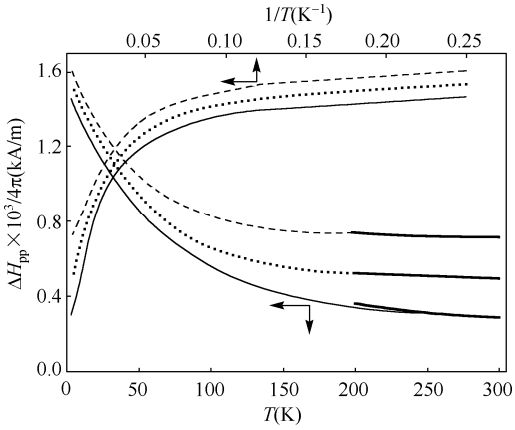


图 Y5.4　不同固有线宽 ΔH_{pp} 为温度的函数，在 200～300K 范围粗线由式（Y5.12）给出。1/T 图显示 ΔH_{pp} 的低温行为

我们要强调为了获得颗粒磁矩有效各向异性的估计值，减少固有线宽是重要的。无论怎样在高温区域固有宽度常数的假定仅是一个近似，其他效应对此也有一定贡献，如在分布样品颗粒中偶极相互作用也能产生不随温度减少而衰减的非同质的线宽。这样使我们能方便地获得独立颗粒的磁矩（例如 DC 磁化强度的测量为场的函数）。

在低温热波动效应的减少和各向异性贡献对线宽接近它的最大值的 1～2/x。在 LM 情况这最大值为 $\frac{3}{2}H_A$；当 $H_A/(\omega/\gamma)$ 较小时，其 SB 模型能近似表示为 $\frac{3}{2}H_A[1+H_A/12(\omega/\gamma)]$。如上所述，在低温固有线宽可以被忽略，它直接地屈服于各向异性场的值，而且不可由其他方法直接获得。

在 $H_A=3000\times10^3/4\pi\text{A/m}$ 时，用 SB 模型计算的峰–峰值与用 LM 模型增长的 H_A 比较，约只有 7%的吻合（结合实验），它们之间的 FMR 谱的形状如图 Y5.1 和图 Y5.2 所示有一定的

差异。因此，用 SB 模型来对数据拟合有一定的道理。同样对薄膜和金属丝情况下也可应用 SB 模型来描述。在 LM 情况能粗略近似是由于与大的退磁因素有关。

3．结论

在非相互作用（稀疏）磁性纳米颗粒系统中，对单轴各向异性和随机取向颗粒系统的线型的计算表明：平均自由能超过玻尔兹曼（Boltzmann）分布所决定的自由能，这应认为主要是塞曼（Zeeman）相互作用导致共振场的 SB 结构与应用场的取向和关于单轴各向异性的函数一样。在一般情况下，共振场 H_r 与有效各向异性场 H_A^{eff} 是非线的，但在较小的各向异性，且 $\boldsymbol{M}$ 平行应用场时，共振场 H_r 与有效各向异性场 H_A^{eff} 成线性关系，这个结果与 Raikher 和 Stepanou 的结果一致。但在中等和较大各向异性时，从 RMS 的偏差清楚的显示出这两个模型之间的不同。我们的计算表明，各向异性场可从低温峰-峰线宽分析和减少固有线宽贡献的颗粒磁矩的估计中直接推论得出。

阅读 6　全息照片的冲洗方法

当全息干板感光乳剂受到光线照射后，AgBr 颗粒离解形成显影核，经过显影而游离出的单质银微粒使感光处变黑。

在一定的曝光条件下，黑度不仅与曝光量成比例，而且和波长有关。测量黑度的简单方法是目估，较为准确的测量方法则需要事先制作好黑度标准，或者用光电黑度计来扫描测量。

全息干板处理包括常规处理和特殊处理两种工艺。常规处理包括显影、停影、定影、水洗、干燥等步骤。特殊处理包括预硬化处理、反皱缩处理和漂白处理等。

1．常规处理

显影：对一般的振幅型全息图，需要硬调显影，可采用 D19 显影剂，在（20±1）℃的条件下，显影 5 min 左右，水洗 30 s；对像全息、傅里叶变换全息图，由于全息图上光强分布差别较大，用 D19 显影很难得到线性记录，可采用软调显影剂，比如可将 D79 显影剂加清水 2～10 倍稀释用，显影时间 10～15 min。

停影：一般情况下用水冲洗即能停影，但有条件最好还是使用停影液，因为停影液是酸性的，能中和显影液的碱性，可防止显影过度、显影不均匀或产生灰雾等弊病，而且还可以大大减少由于将显影液带入定影液中而引起的二色性灰雾，即干板上呈现的紫色或绿黄色。

定影：常规定影处理为 F5 定影液，定影时间为 5 min，温度范围为 16℃～20℃。

水洗：水洗的目的是清除定影液和其他的杂质，必须充分。一般在流水中冲洗 5～10 min。

干燥：一般采取自然干燥；有时为便于即时检查全息图的拍摄效果，使全息图迅速干燥，可将全息图浸入无水乙醇中 1 min，脱水后取出吹干，这样还可以清除乳剂中残留的敏化染料。

（1）常用显影剂配方

① D19 显影剂（硬性）配方：

蒸馏水（约 50℃）	500 ml	无水碳酸钠	48 g

米吐尔	2 g	溴化钾	5 g
无水亚硫酸钠	90 g	加蒸馏水	1000 ml
对苯二酚	8 g		

② D72 显影剂（中性）配方:

蒸馏水（约 50℃）	500 ml	无水碳酸钠	73 g
米吐尔	3 g	（无水碳酸钠）	（80 g）
无水亚硫酸钠	45 g	溴化钾	2 g
对苯二酚	12 g	加蒸馏水	1000 ml

③ D76（软性）配方:

蒸馏水（约 50℃）	750 ml	对苯二酚	5 g
米吐尔	2 g	硼砂（粒状）	2 g
无水亚硫酸钠	100 g	加蒸馏水	1000 ml

（2）常用停影、定影液配方

① 停影液配方:

蒸馏水	1000 ml	冰醋酸	13.5 ml

② F5 定影液配方:

蒸馏水（约 50℃）	600 ml	冰醋酸	13.5 g
硫代硫酸钠	240 g	（铝）钾矾	15 g
无水亚硫酸钠	15 g	加蒸馏水	1000 ml

2．特殊处理

为了保证全息记录的保真度，从而获得高质量、无噪声的再现图像，在干板处理过程中必须仔细认真，避免全息图记录的畸变。在暗室处理的化学过程中，保证干板水平横向运动、明胶的非均匀柔化引起虚假表面网状和乳胶厚度的变化，都会影响再现波前的相位，并表现为背景噪声和再现像中的虚假散射。这些效应可用特殊处理的手段使其减至最小。下面介绍几种特殊处理的方法。

为使明胶表面均匀硬化，应在后面的处理中使像的移动、表面网状和乳胶脱落减至最小，可将曝光后的干板浸在 SH5 或类似的甲醛或明矾溶液中进行预硬化。

（1）SH5 预硬化溶液配方

溶液 A:

无水硫酸钠	50 g	0.5%苯并三唑溶液	40 ml
无水硫酸钠	12 g	加蒸馏水	1000 ml

溶液 B:

30%甲醛溶液

使用时取 5 ml B 溶液加到 A 溶液中即可。

（2）反皱缩处理

反皱缩处理有两种方法。一种方法是将做好的全息图浸在三乙醇胺中，使其膨胀到记录时的厚度为止。三乙醇胺的浓度与全息图的黑度有关，如黑度在 0.5 时用 7.5%浓度的三乙醇胺。另一种方法是将已皱缩的全息图经甲醇浸泡后再在异丙醇中浸泡处理（甲醇浓度：甲醇:

水＝1∶7）。如用红光拍摄的反射全息图，当用白光再现时，呈绿色，说明感光乳剂收缩了。经上述的方法进行处理后，再用白光再现时则呈红色。说明薄膜已经恢复原状。

3．漂白处理

漂白处理是把振幅型全息图转变成位相全息图，从而提高衍射效率。

（1）形成折射率型全息图的漂白，其原理是漂白剂使沉积在乳胶中的银氧化为透明而不溶解的银盐。它的折射率与周围的明胶不同。这里介绍几种常用的漂白液配方。

① 铁漂白剂配方：

a. 铁氰化钾漂白剂　　铁氰光钾　15 g　加蒸馏水　1000 ml

使用方法：用未稀释的原液，漂白时间约为 5 min。用肉眼观察，直到全息图上的黑色全部退尽为止，漂白后用流水冲洗 10 min。

b. 溴化物-铁氰化钾漂白剂　　铁氰化钾　15 g　溴化钾　15 g　加蒸馏水　1000 ml

使用方法：用未稀释的原液，漂白时间约 4 min。同样用眼观察至全息图上黑色全部退尽为止，漂白后用流水冲洗 10 min。

② 铬漂白剂配方：

改进的 R10 漂白剂。

溶液 A:

重铬酸铵　20 g　硫酸（浓）　14 ml　加蒸馏水　1000 ml

溶液 B:

氯化钠　45 g　加蒸馏水　1000 ml

使用方法：将 1 份 A 溶液、1 份 B 溶液及 10 份蒸馏水混合。漂白时间为 3～5 min。可用硫酸氢钠溶液消除乳胶中的多余重铬酸盐。另外，B 溶液中的氯化钠可用溴化钾（92 g）或碘化钾（128 g）代替。

③ 铜漂白剂配方：

腐蚀-漂白溶液（EB2）。

溶液 A:

硫酸铜（结晶）　120 g　柠檬酸　150 g

溴化钾　7.5 g　加蒸馏水　1000 ml

溶液 B:

3%过氧化氢（H_2O_2）。

使用方法：使用时将 1 份 A 溶液和 1 份 B 溶液混合。漂白时间约 10 min。由于过氧化物易腐蚀明胶，故在显影前用甲醛硬化溶液（即 SH5）做预硬处理。

④ 溴化铜漂白剂配方：

溴化铜　60 g　加蒸馏水1000 ml

使用方法：用未稀释的原液。漂白时间为 5～10 min。

⑤ 氯化汞漂白剂配方：

氯化汞　9 g　溴化钾　4 g　加蒸馏水　1000 ml

使用方法：用未稀释的原液。这种漂白可防止由银变为卤素银后颗粒变大。

⑥ 溴蒸气漂白配方：

这是一种干法漂白，方法是将做好的全息图放在密闭的盛有溴蒸气的容器中。由于溴蒸气对人的肌肉、黏膜有害，操作时应特别注意。这种方法漂白后的平面全息图衍射效率可达20%以上，体积全息图漂白后衍射效率可达 75%以上。

（2）形成表面浮雕型全息图的漂白。

有几种柔化漂白剂可消除沉积的银，同时使其附近的明胶柔化（或硬化）。柔化的程度正比于沉积的银。随着明胶的干燥，在胶的表面各处不同的柔化产生表面浮雕。常用的漂白剂配方如下:

① R10 柔化漂白剂配方:

溶液 A:

重铬酸铵	20 g	浓硫酸	14 ml	加蒸馏水	1000 ml

溶液 B:

氯化钠	45 g	加蒸馏水	1000 ml

使用方法：将 1 份 A 溶液和 1 份 B 溶液混合使用。漂白过的全息图经过定影消除卤化银。

② 重铬酸钾	20 g	醋酸	5 ml
溴化钾	28 g	明矾	25 g
铁氰化钾	19 g	加蒸馏水	1000 ml

漂白过的全息图在定影液中定影，以消除卤化银。

③ 铬酸	20 g	亚硫酸钠	1 g
氯化钠	50 g	加蒸馏水	1000 ml

漂白过的全息图经定影消除卤化银，该配方中的亚硫酸钠使漂白速率减慢，但能产生更好的浮雕。

（3）反转漂白法。

这种方法用 R9 漂白剂把曝光部分的黑化的银去掉，使未曝光部分的银盐留下从而得到位相全息图。

这种漂白方法要求全息图的显影要用 SD48 配方，该种显影液使银附近的明胶产生胶联反应，从而防止了收缩，未曝光部分存在着银盐，同样也不收缩，所以这种方法还可以减少散射。

① R9 漂白剂配方:

蒸馏水	1000 ml	重铬酸钾	9.5 g	浓硫酸	12 ml

处理方法:

显影SD48	5 min	S13　A 液浸渍	1 min
停影SB1	15 min	S13　B 液浸渍	1 min
水洗1 min	水洗	5～10 min	
漂白R9	3 min	干燥	
水洗5 min			

② SD48 显影液配方:

A 溶液:

蒸馏水	750 ml	无水亚硫酸钠	100 g
无水亚硫酸钠	8 g	加蒸馏水	1000 ml
对苯二酚	40 g		

B 溶液:

蒸馏水	750 ml	无水硫酸钠	100 g
氢氧化钠	20 g	加蒸馏水	1000 ml

使用前使 A∶B = 1∶1 混合，显影 5 min。

③ SB1 停影液配方:

蒸馏水	1000 ml	28%醋酸	48 ml

用冰醋酸制作 28%的醋酸，可在 3 份冰醋酸中加蒸馏水 8 份稀释即可，全息图冲洗 5～10 s。

④ S13 清洗液配方:

A 溶液:

蒸馏水	75 ml	浓硫酸	8 ml
过锰酸钾	2.5 g	加蒸馏水	1000 ml

B 溶液:

蒸馏水	750 ml	亚硫酸氢钠	10 g	加蒸馏水到	1000 ml

4．两种高衍射效率的显影剂配方

（1）适用于中国科学院计算所研制的全息干板。

米吐尔	2 g	硼酸	8 g
无水亚硫酸钠	100 g	溴化钾	0.5 g
对苯二酚	5 g	加蒸馏水	1000 ml
硼砂	8 g		

使用方法：以 5～20 倍甚至更大的比例稀释，20℃显影 6～16 s，直至干板呈橘黄或橘红色。

（2）适用于国产天津Ⅰ型干板。

亚硫酸钠	100 g	硫氰酸钾	5 g
对苯二酚	50 g	溴化钾	15 g
碳酸钠	30 g		

使用方法：将经过适当曝光后的干板置入 1∶1 稀释的显影液中显至适当黑度，水洗后用 F5 定影液定影、水洗，再置于氯化汞漂白液中漂白，取出后充分水洗，自然干燥后在强光（阳光）下照射 5～10 s，再定影、水洗、漂白、充分水洗后晾干即可。

阅读 7　OIP 光学信息处理系统

A．系统部件介绍

1．导轨

本系统导轨采用铸造加工而成，具有变形量小、平直度高、不传递振动的特点，另外，导轨面经表面淬火后还具有硬度高、耐磨性好的优点。使用导轨前用棉纱把黄油抹擦掉，以

防油污影响光学元件。本系统较长时间不用时应打黄油，以防锈蚀，注意了以上事项就能保证导轨在很长的时间里光亮如新。

2．滑座

光学信息处理系统导轨上的滑座按照功能的不同分为 *z* 滑座、*xz* 滑座和 *xyz* 滑座。

（1）*z* 滑座：只能进行高度（*z* 方向）调节。调节前先旋松轴套下部的 M4 铜螺钉，再调节 *z* 方向调节环（调节范围 0～10 mm）使 *z* 方向的高度到位，最后旋紧轴套下部的 M4 螺钉（以防今后使用中光学元件晃荡）。若高度需要重新调节则应旋松这颗螺钉再重复上述过程。

注意：在下降的调节过程中应避免如下不正确的调节：调节高度调节螺环（螺环上行）时，因 M4 螺钉并未事先松掉，结果使螺环上行一定高度后，再松这颗螺钉时，由于光学元件和调节架在自重作用下以冲击的形式下降，这样不但使原已基本调好的光路因冲击而破坏，还可能因这种冲击损坏光学元件。

（2）*xz* 滑座：*xz* 滑座的 *z* 方向调节量为 0～20 mm，只需旋动铜螺套就行了；*xz* 滑座除能进行高度调节外还能在 *x* 方向（与导轨垂直的方向）进行微调，这有助于对导轨上各元件共轴等高的调节。微调量直接由测微头上的指示数给出，微调范围为 12 mm。

注意：本系统长时间不用时，测微头应退到数字大的一端（螺尺读数为 20 mm 左右处），这样弹簧处于相对自由的状态。

（3）*xyz* 滑座：部分光学元件在使用中要求滑座在 *xyz* 三个方向上都进行微调（如傅里叶变换透镜），这时应采用 *xyz* 三维调节滑座。*xyz* 滑座能在 *x*、*y*、*z* 三个方向进行微调。*x* 方向微调范围 0～8 mm，*y* 方向微调范围 0～8 mm，*x*、*y* 方向微调精度为 0.01 mm，*z* 方向调节量为 20 mm。

注意：以上三种滑座在搬运中应避免提拿轴套。正确的方法是松掉滑座锁紧螺钉后，用手直接拿滑座座体，这样滑座与轴套的连接部分才被有效地保护起来了。

3．光学调节架

光学调节架就是使系统各光学元件达到某种位置状态的调节机构。按照其功能和要求，光学调节架分为扩束镜调节架、俯仰及旋转调节架。

（1）扩束镜调节架：主要用于夹持和固定 25×、40×扩束镜，具有平动和俯仰的微调功能。

（2）俯仰及旋转调节架：具有俯仰和旋转微调功能，当该调节架与 *xyz* 滑座联用就是一个五维调节架。该调节架主要用于对调节要求高的重要光学元件中，例如准直镜，傅里叶变换透镜，空间滤波装置等。

此外，本系统还配置了两套三爪夹，主要用于夹持透镜和圆形光学元件、频谱滤波器等。本系统的聚光镜、成像镜等均配带了透镜框架，在实验中可方便地使用。

4．测微目镜架

该部件对测微目镜起到了固定、支撑的作用，用于像平面处观察细小物体像（例如细密条纹像）或经本系统处理后的微小输出像。

5．可调狭缝

该部件既可作为传统的光学实验可调狭缝（0～3 mm）用，也可作为系统的频谱滤波器（二

元振幅滤波器），由于狭缝宽度可调，而且狭缝还可进行 360°旋转，因此在空间滤波等实验中常使用它。

6．屏架

该部件用于夹持二维平面物，也可用于夹持频谱滤波器、θ调制板、光栅等。

7．强白光源及电源

本系统配带了卤钨灯强白光源 1 套，含灯罩 1 套，电源 1 台。电源可输出 6 V、9 V、12 V 三种电压，以满足不同要求、不同功率卤钨灯之用。

B．光学元件介绍

1．扩束镜

扩束镜用于将激光细束扩展成球面波。本系统配有 25×，40×扩束镜。护束镜一般配有外套，使用时与扩束镜调节架连接在一起。

25×扩束镜形成的球面波发散度不大，但光能集中，适合于对小尺寸物体或高频光学输入物进行处理。

40×扩束镜适合于对较大尺寸物体进行处理。

若用户认为光束发散度不够，可采取以下措施:

① 在上述扩束镜后加一凹透镜（本系统配有）。

② 用 60×（或以上）的扩束镜。

2．聚光镜

聚光镜主要用于白光光源的聚光，聚光镜的焦距短，以利于光能集中。

3．准直镜

准直镜分为单色和消色差白光准直镜两种。单色准直镜：主要用于激光准直光（平面波）的获得，其特点是焦距较长，以利于获得好的平面波。使用准直镜时入光端是透镜球面曲率半径大（平缓）的一端，出光端为透镜曲率半径小（较凸）的一端；消色差白光准直镜：白光包含了各种波长的光波，白光照射在单凸透镜上，不同色光有不同长度的焦距（即存在色差），因此要获得白光准直光对透镜的要求很高，必须消色差、球差。OIP 系统配备的消色差白光准直镜是经消色差、球差的胶合镜，能获得优良的平行白光。

注意：无论单色和消色差准直镜均应具备较长的焦距，这样不但调节难度小，而且也能获得好的准直度。

4．成像镜

本系统具有各种功能，既能实现光学信息处理，也能做普通的光学实验，因此系统配有一般的成像镜，主要用于成像及波面变换。

成像镜中有一只平凸透镜，它可紧贴频谱平面放置，在满足一定的条件下可以获得物体的准确的傅里叶变换。

5．凹透镜

凹透镜具有增加光束发散度的作用，可用于普通透镜成像实验中。

6．频谱滤波器

频谱滤波器是本系统的关键元件之一，它主要被用来改变输入物的各频谱分量的多寡和位相。通常分为振幅型滤波器、位相型滤波器和混合型滤波器。

本系统带有 10 件频谱滤波器，其中金属屏 2 件（圆孔和一维缝），这是纯振幅型滤波器；玻璃屏 6 件（分为高通、低通、带通和方向滤波四类），这种是混合型滤波器。还有一片白玻璃片是作为烟熏屏用的，如在θ调制实验中，先将白玻片熏黑，置于傅里叶变换平面上，用小针挖掉相应部位的黑烟灰，使该处的频谱分量通过，从而获得所处理的图像。最后一种频谱滤波器是可调单狭缝，把可调狭缝置于傅里叶变换平面处（喇叭口为出光端），调节其宽度和方向就可获得所需要的频谱分量和图像。

注意：各种光学信息处理实验的输入物，它们的尺寸、性质、频率各不相同，因此，这里提供的 10 种频谱滤波器是远不够的，实验时还得针对特定的输入物自行设计制作滤波器。

7．傅里叶变换透镜

傅里叶变换透镜是光学信息处理系统中最关键的元件之一，也是最昂贵的元件，使用傅里叶变换透镜能对输入物进行严格的傅里叶变换。按照系统的照明光源是单色或白光系统分为相干处理系统和非相干处理系统。傅里叶变换透镜又分为单色傅氏透镜和消色差白光傅氏透镜。

C．傅里叶变换透镜的使用和维护方法

傅里叶变换透镜是高级透镜，它能完成傅里叶变换功能，为了消像差，它实际上是带调节架的透镜组套。在实验中若能熟悉它的使用和维护方法，不但能延长它的寿命，而且能使实验顺利进行，使实验结果准确。这些使用和维护方法是：

（1）透镜组套有水平和俯仰微调功能，实验完后这两个微调应处于松弛状态，即俯仰和水平调节螺钉露出最少，这时铜顶尖内的弹簧和俯仰弹簧片处于相对松弛状态。

（2）透镜表面镀有增透膜，其目的有二：①减少反射光能损失；②减少透镜表面因潮湿生霉的可能性，但膜层不可被划伤（如擦洗时被砂粒划伤）。

（3）注意透镜和实验室的清洁，一般不要清洗，必须清洗时，先用吹气球吹掉镜面的浮灰和尘粒，再用棉球沾少量清洗液（根据空气湿度，乙醚与酒精按 50%、50%～80%、20%的比例混合），按顺时针路径清洗，清洗时棉球应滚动进行，目的是棉球的一个部位只能和透镜的一个部位接触一次。

（4）透镜是组合透镜，组装时已调校到最佳状态，并经严格的消像差调试，不要轻易拆卸，以免影响透镜的光学性能。

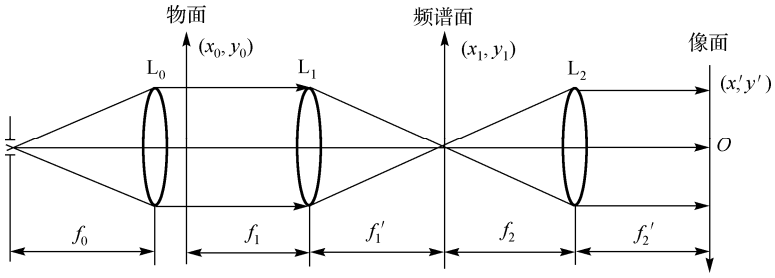
（5）因为激光高度相干，容易引入噪声，消色差傅里叶透镜因镜片多，因此它一般不用于激光作为光源的信息处理系统中。

（6）实验完后应尽快将透镜放入干燥缸（箱）保存。

D．常用的傅里叶变换光路

1．光路系统 1（4*f* 系统）

光路系统 1（4*f* 系统）的工作原理如图 Y7.1 所示。



L_0—准直透镜；L_1，L_2—傅里叶透镜

图 S7.1　光路系统 1(4 *f* 系统)的工作原理示意图

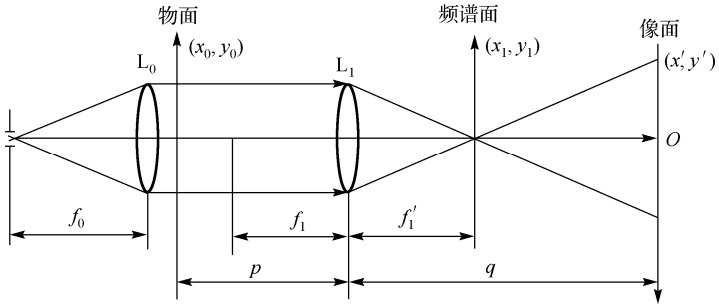
频谱面是平面，空间频率 $\xi = \dfrac{x_1}{\lambda f_1}$，$\eta = \dfrac{y_1}{\lambda f_1}$。

物像比例关系：$M = \dfrac{\mathrm{d}x'}{\mathrm{d}x_0} = \dfrac{\mathrm{d}y'}{\mathrm{d}y_0} = \dfrac{f_2}{f_1}$。

光路特点：适合于理论分析，当 $f_1 = f_2$ 时，$M = 1$，但频谱不可调，缺乏灵活性，增加了设计滤波器的难度。

2．光路系统 2

光路系统 2 的工作原理如图 Y7.2 所示。



L_0—准直透镜；L_1—傅里叶透镜

图 Y7.2　光路系统 2 的工作原理示意图

频谱面绕 *O* 点弯曲，空间频率 $\xi = \dfrac{x_1}{\lambda f_1}$，$\eta = \dfrac{y_1}{\lambda f_1}$。

物像比例关系：$M = \dfrac{\mathrm{d}x'}{\mathrm{d}x_0} = \dfrac{\mathrm{d}y'}{\mathrm{d}y_0} = \dfrac{q}{p}$。

光路特点：频谱不可调，但物像比例可以调整，物面的高频部分可能被 L_1 的有限口径截去。

3．光路系统 3

光路系统 3 的工作原理如图 Y7.3 所示。

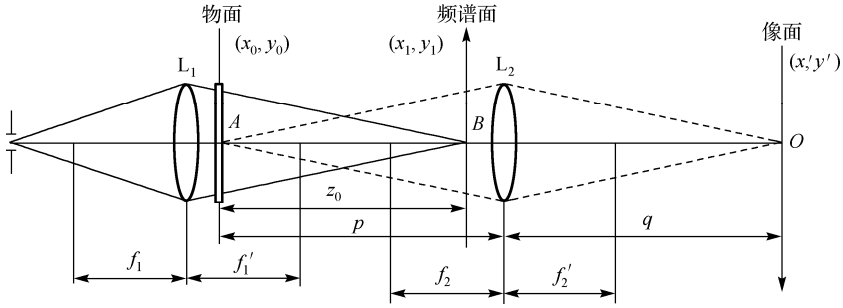


图 Y7.3　光路系统 3 的工作原理示意图

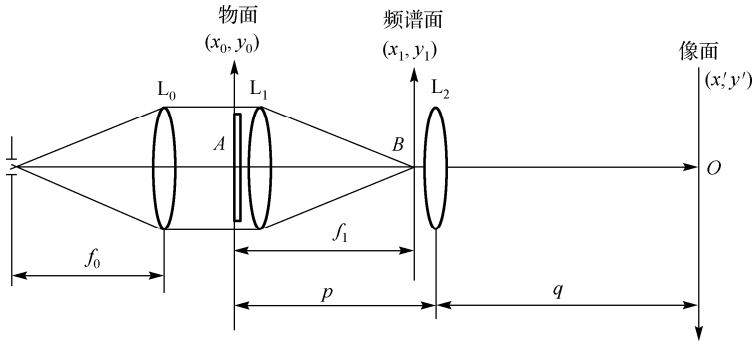
频谱面绕 A 点弯曲，空间频率 $\xi = \dfrac{x_1}{\lambda f_1}$，$\eta = \dfrac{y_1}{\lambda f_1}$。

物像比例关系：$M = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}x_0} = \dfrac{\mathrm{d}y'}{\mathrm{d}y_0} = \dfrac{q}{p}$。

光路特点：可调整频谱的比例，同时改变了物像放大（或缩小）的倍数；物的高频部分一般不会被 L_2 的有限口径所截；当物面与 L_1 很近时，L_1 透镜上的疵点会干扰物面；当频谱面与 L_2 很靠近时，L_2 透镜上的疵点也会干扰谱面。

4．光路系统 4

光路系统 4 的工作原理如图 Y7.4 所示。



L_0—准直透镜；L_1—傅里叶透镜

图 Y7.4　光路系统 4 的工作原理示意图

频谱面绕 A 点弯曲，空间频率 $\xi = \dfrac{x_1}{\lambda f_1}$，$\eta = \dfrac{y_1}{\lambda f_1}$。

物像比例关系：$M = \dfrac{\mathrm{d}x'}{\mathrm{d}x_0} = \dfrac{\mathrm{d}y'}{\mathrm{d}y_0} = \dfrac{q}{p}$。

光路特点：物的高频部分及谱的高频部分均不会分别被 L_1 和 L_2 透镜口径截去；透镜 L_2

的疵点会干扰谱面（为减少这个干扰，可使物面离开透镜 L_1，在光源像处找谱面；谱面比例不变，但谱面是绕点 A 通过 L_1 成的像点 A' 弯曲）。

5．光路系统 5（单透镜系统）

光路系统 5（单透镜系统）的工作原理如图 Y7.5 所示。

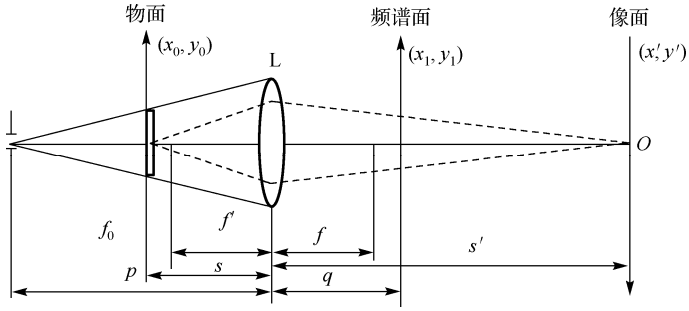


图 Y7.5　光路系统 5（单透镜系统）的工作原理示意图

频谱面向 O 点弯曲，空间频率 $\xi = \dfrac{x_1}{\lambda u}$，$\eta = \dfrac{y_1}{\lambda u}$，式中 $u = \dfrac{q(f-s)+fs}{f}$。

物像比例关系：$M = \dfrac{\mathrm{d}x'}{\mathrm{d}x_0} = \dfrac{\mathrm{d}y'}{\mathrm{d}y_0} = \dfrac{s'}{s}$，（$q$，$p$，$s$，$s'$，$f$ 均取正值）。

光路特点：光路紧凑；物像比例均可调节，对滤波器的设计相对容易一些；由于照明光束是一束发散光束，在某些要求平行光通过物面的情况下本光路不适用；物面高频部分可能会被透镜 L 的有限口径截去。

6．光路系统 6

光路系统 6 的工作原理如图 Y7.6 所示。

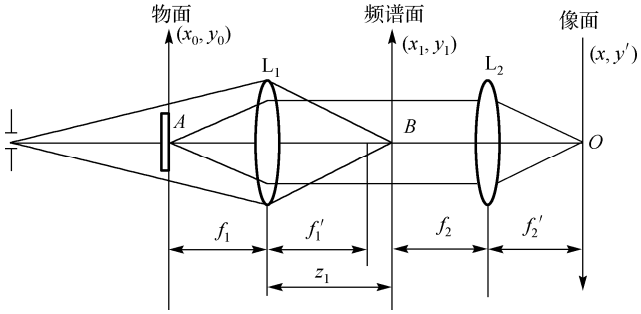


图 Y7.6　光路系统 6 的工作原理示意图

频谱面及像面均是平面，空间频率 $\xi = \dfrac{x_1}{\lambda f_1}$，$\eta = \dfrac{y_1}{\lambda f_1}$。

物像比例关系：$M = \dfrac{\mathrm{d}x'}{\mathrm{d}x_0} = \dfrac{\mathrm{d}y'}{\mathrm{d}y_0} = \dfrac{f_2}{f_1}$。

光路特点：光路紧凑；物面高频部分可能会被透镜 L_1 的有限口径截去。

阅读 8　Sm-Co 永磁合金的制备

A．Sm-Co 永磁合金的时效处理与磁性能[1]

2∶17 型 Sm-Co 永磁合金属沉淀硬化合金，其磁性能受材料的显微组织的影响，而显微组织是随时效处理发展而来的。本试验利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线电子能谱分析以及磁性测量的方法研究了高矫顽力 2∶17 型 Sm-Co 永磁合金在时效过程中磁性能的变化与时效条件和显微组织结构的关系。

1．实验方法

试验所用合金成分及原料纯度如表 Y8.1 所示。为达到合金所需成分，配料时需考虑到熔炼中有 Sm 的挥发和 Cu 的烧损。其制备工艺参数如下：将配好的原料放入中频熔炼炉中熔炼，熔炼温度为 1325 ℃；将铸锭破碎过筛，以汽油为介质进行球磨至粒度达 3～5 μm；将磁粉在磁场下低压成型，等静压后放入真空炉中进行烧结，烧结温度为 1220℃；然后在 1180 ℃进行固溶处理 2 h，随后快速冷至室温；然后再升温至 850℃热处理不同时间，再降温至不同温度时效一定时间。其时效工艺如表 Y8.2 所示。

表 Y8.1　合金成分及原料纯度（w%）

原料	Sm	Co	Fe	Cu	Zr
组分	25.5	47.5	16	8	3
纯度	99.0	99.9	99.0	99.9	98.0

表 Y8.2　时效工艺

序号	时效处理	序号	时效处理
0#	非时效处理	5#	850℃, 10 h+700℃, 10 h
1#	850℃, 2 h	6#	5#+600℃, 10 h
2#	850℃, 10 h	7#	6#+500℃, 10 h
3#	850℃, 20 h	8#	7#+400℃, 10 h
4#	850℃, 25 h	9#	8#+300℃, 10 h

2．实验结果与分析

① 时效工艺对剩磁的影响：试样在不同时效工艺条件下的磁性能如表 Y8.3 所示。由表 Y8.3 中数据知，在不同时效工艺条件下，合金的剩磁基本没有变化。C.W.Searle 等认为：各向异性烧结多晶、多相永磁体的剩磁 B_r 由下式决定

$$B_r = DA(1-\beta)\mu_0 M_s \qquad (Y8.1)$$

式中 D 为试样的相对密度，正比于磁体的表观密度；A 为磁体的取向度；β 为磁性相的百分

[1]　易健宏，杜娟，彭元东等．稀有金属材料与工程. 2003(10). Vol. 32: 836.

数；μ_0 为真空磁导率；M_s 为饱和磁化强度。D 与试样在磁场成型及等静压时的压力及烧结温度有关，A 与磁场成型时的压力、磁场强度及磁场方向有关，β 与材料的成分及纯度有关，M_s 为与材料种类相关的常数。由于试样的成分、成型工艺和烧结固溶条件都相同，只有时效工艺不同，因此剩磁的变化不大。

表 Y8.3　不同时效温度下磁体的磁性能

序号	磁性能		
	B_r / T	H_{ci} / $\mathrm{kA \cdot m^{-1}}$	$(BH)_{\max i}$ / $\mathrm{kJ \cdot m^{-1}}$
$0^{\#}$	0.96	23.9	/
$1^{\#}$	0.96	254.7	44.8
$2^{\#}$	0.95	350.2	60.8
$3^{\#}$	0.96	416.9	81.6
$4^{\#}$	0.97	415.2	80.3
$5^{\#}$	0.96	668.6	101.6
$6^{\#}$	0.96	859.7	139.2
7	0.95	1233.8	164.8
$8^{\#}$	0.96	1631.8	200.0
$9^{\#}$	0.96	1615.9	193.6

② 时效工艺条件对矫顽力和磁能积的影响：时效时间对矫顽力和磁能积的影响比较未经时效的 $0^{\#}$试样与在 850℃经过短时间时效的 $1^{\#}$试样的磁性能（见表 Y8.3），可以看到 $1^{\#}$试样的磁性能较 $0^{\#}$试样的磁性能有了很大的提高，矫顽力从 23.9 $\mathrm{kA \cdot m^{-1}}$ 提高到 254.7 $\mathrm{kA \cdot m^{-1}}$。材料磁性能的变化是显微组织变化的外部表现，为了弄清楚矫顽力提高的原因，对 $0^{\#}$、$1^{\#}$试样进行 X 射线衍射分析。由图 Y8.1 可知，未经时效的 $0^{\#}$试样是单相 2∶17 相固溶体（富 Fe-Co 相），而经过短时间时效的 $1^{\#}$试样具有 1∶5 相（富 Sm-Cu）和 2∶17 相。这说明 2∶17 型合金在 850℃短时间时效就出现了（1∶5 相）沉淀。对于 2∶17 型合金的矫顽力机理，不论是高矫顽力还是低矫顽力类型都是由沉淀相 1∶5 相对畴壁的钉扎来决定的。由于合金中沉淀相的出现，因而矫顽力得到提高，从而使得其磁能积也得到提高。

由表 Y8.3 中数据可知，随着时效时间的延长，矫顽力逐渐提高，这是由于沉淀相不断析出，如图 Y8.1(b)和图 Y8.1(c)所示。当时效时间达到 20 h 后矫顽力达到峰值，此后随时效时间的延长矫顽力保持不变。这是由于随时效时间的延长，沉淀相（1∶5 相）逐渐增加，当达到一定时间，沉淀相析出完毕，因此矫顽力不再提高。

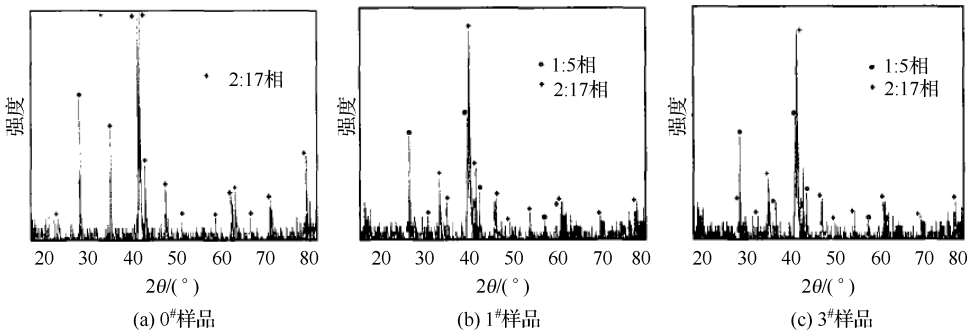


图 Y8.1　X 射线衍射图

③ 时效温度对矫顽力和磁能积的影响：由表 Y8.3 中数据看到，一级时效过程中，合金在 850 ℃时效 20 h 后矫顽力达到峰值后不再提高，但在降低温度的等级时效过程中，随时效温度的降低，矫顽力和磁能积逐渐提高，说明时效温度对合金磁性能的影响很大。

根据 Sm-Co-Cu 三元相图，在 900 ℃以下时 $Sm_2(CoCuFeZr)_{17}$ 合金已分解为 2∶17 相和 1∶5 相，在 800 ℃～1200 ℃温度范围内 $SmCo_5$ 和 $SmCu_5$ 是完全互溶的，但在 800℃以下，$Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ 合金系随 Cu 含量的增加，共析分解温度降低，当 $x = 0, 0.1, 0.2$ 时，该合金的共析分解温度分别为 800 ℃，730 ℃，615 ℃。由此可见在高于 800 ℃等温时效时，有利于 Cu 原子的充分迁移及和胞壁相 $SmCo_5$ 的互溶。

根据 Livingston 的模型相应于胞状显微组织的钉扎场为

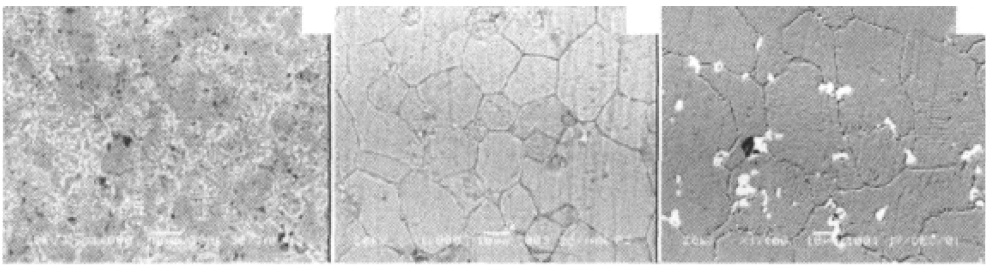
$$H_p = \frac{\Delta\gamma}{2M_s\delta} \qquad \text{（Y8.2）}$$

式中 $\Delta\gamma = \gamma_{2:17} - \gamma_{1:5}$ 是两相的畴壁能差；$\gamma_{2:17}$ 是 2∶17 相的畴壁能，$\gamma_{1:5}$ 是 1∶5 相的畴壁能，M_s 是合金的饱和磁化强度，δ 是畴壁厚度。根据这个模型，钉扎场与两相畴壁能差 $\Delta\gamma$ 成正比。畴壁能主要由成分来决定。两相成分差 ΔG 增加，其畴壁能差 $\Delta\gamma$ 也必然增加，从而导致矫顽力的增加（矫顽力与钉扎场变化相一致）。

时效过程中产生富 Sm-Cu 的 1∶5 相和富 Fe-Co 的 2∶17 相，因此可以认为等温时效过程主要是原子的扩散过程。目前对这一扩散过程还不清楚。Nagel 等人的研究认为铜的含量对两相畴壁能差有显著的影响，并且两相的铜含量差越大，两相的畴壁能差也就越大。G. C.Hadjipanayis 等人的研究显示 2∶17 相中的铜含量随温度的降低而逐渐下降，而 1∶5 相中的铜含量随温度的降低逐渐增加。对 1∶5 相，铜含量的增加将导致其畴壁能的降低，从而增大了两相的畴壁能差。因此在试验中看到的在降低温度的等级时效条件下，试样的磁性能的提高，可以认为是合金在不同的时效温度下，各相原子发生迁移的速率不同，导致了各相成分差的不同，改变了合金中各相的畴壁能差或磁晶各向异性常数 K，从而使得合金的矫顽力得到提高，相应地也使得磁能积不断增大。

当时效温度降低到 300 ℃时，由于达不到原子的激活能，各相的成分不再变化，所以矫顽力不再提高。

④ 磁体的显微组织结构与磁性能的关系：由表 Y8.3 中数据知，$2^{\#}$、$4^{\#}$、$5^{\#}$、$6^{\#}$、$7^{\#}$、$8^{\#}$ 试样的矫顽力和磁能积随时效温度的降低逐渐增加。为了弄清楚磁性能提高与微观组织的关系，对 $2^{\#}$, $5^{\#}$, $8^{\#}$ 试样进行扫描电镜分析（见图 Y8.2）。

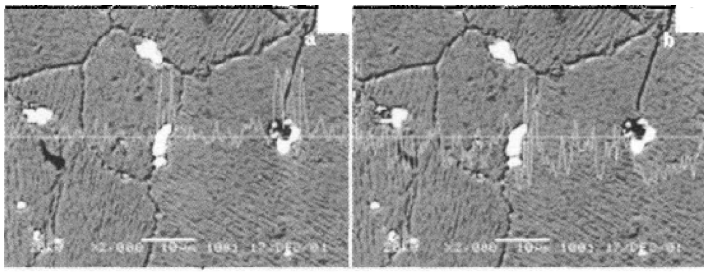


(a) $2^{\#}$样品　(b) $5^{\#}$样品　(c) $8^{\#}$样品

图 Y8.2　扫描电镜照片

由图 Y8.2(a)看到，2#试样的显微组织很不均匀。由能谱分析知，白色区域为富 Fe-Co 的 2∶17 相，黑色区域为富 Cu 相。由图 Y8.2(b)看到，5#样品随时效温度的降低和时效时间的延长，显微组织变得均匀。说明在时效过程中，原子达到了较充分的扩散，2∶17 相和 1∶5 相得到了充分的互溶。显微组织的均匀化是矫顽力提高的组织原因，磁能积也相应得到了提高。

由表 Y8.3 中数据知 8#试样的磁性能最高，其扫描电镜照片中的晶界析出物较多，如图 Y8.2(c)所示，由此可见晶界析出物对矫顽力的提高起了一定的作用。对这种物质的结构目前还不清楚，但通过对晶界析出物进行能谱分析，如图 Y8.3 所示。由此可知，此种物质富含 Sm，另有少量的 Zr，而贫含 Cu, Co，晶界析出物对畴壁也有钉扎作用，从而阻碍畴壁的运动，提高矫顽力。



(a) Sm (b) Zr

图 Y8.3 线扫描图

3．结论

（1）时效处理对试样的剩磁基本没有影响，对矫顽力和磁能积有较大影响。主要是通过改变矫顽力从而改变磁能积的;

（2）合金未经时效处理时为单相固溶体，在 850℃短时间时效即可生成 1∶5 相沉淀，磁性能得到提高;

（3）在降低温度的等级时效过程中，矫顽力的变化是由两相的成分变化引起的;

（4）在降低温度的等级时效过程中，晶界析出物对畴壁具有钉扎作用，是矫顽力提高的又一原因。

B．SC 工艺制备 Sm_2Co_{17} 型永磁材料的金相组织与磁性能[1]

快速凝固厚带工艺（简称 SC 工艺，即 Strip Casting）被引入到 NdFeB 的研究与生产中提高了 $Nd_2Fe_{14}B$ 型永磁材料的磁性能，材料的磁能积和内禀矫顽力均得到了较大幅度的提高。人们从合金的铸带厚度、退火处理以及 SC 工艺与氢爆工艺结合等方面研究了其对磁性能和微观结构的影响。结果表明，采用 SC 工艺制备的合金中避免了 α-Fe 的析出、富 Nd 相分布均匀以及形成了明显的取向织构，这是材料磁性能提高的重要原因。同样，合金具有明显的取向织构，这也是 Sm_2Co_{17} 型永磁材料所希望的，但国内外鲜见 SC 工艺制备 Sm_2Co_{17} 型永磁材料的相关专题研究文献。基于此，本实验研究了 SC 工艺制备的 Sm_2Co_{17} 型永磁材料的金相组织、时效处理对取向度和磁性能的影响等，并与通用熔炼工艺制备的合金进行了对比。

[1] 沈安国，王敬东．张明等．稀有金属与工程. 2013(4). Vol. 42: 865.

1．实验方法

按典型成分 $Sm(Co_{0.68}Cu_{0.07}Fe_{0.22}Zr_{0.03})_{7.5}$ 配备各种原材料，使用 XZKN-150 型感应熔炼带铸炉进行铸片（SC 工艺），铸片速度 0.9 m/s，铸片合金厚度 0.25～0.35 mm。使用德国 Leica DMRM/E 光学金相显微镜对合金进行金相组织分析。然后按后续的粉末冶金工艺制备块状永磁材料，使用 AMT-4 型磁化特性自动测量仪测量样品的退磁曲线，退磁曲线的测量在 3 个方向上进行。

对 SC 工艺制备的片状合金在不同温度下进行时效处理，时效温度分别为 500 ℃、900 ℃、1000 ℃、1100 ℃、1150 ℃、1200 ℃和 1210 ℃，处理时间 4 h，然后按后续的粉末冶金工艺制备块状永磁材料，测量样品的退磁曲线。作为对比，对通用熔炼工艺制备的锭状合金进行 1200 ℃/4h 的时效处理，时效处理后按后续的粉末冶金工艺制备块状永磁材料，测量样品的退磁曲线。

2．结果与讨论

① 合金的金相组织：典型的合金金相组织见图 Y8.4 至图 Y8.6。SC 工艺制备的合金存在明显的柱状晶，在不同方向有明显的不同，柱状晶贯穿贴辊面和自由面，但同时存在枝状晶组织，枝状晶组织在贴辊面尤为突出。通用熔炼工艺制备的合金无明显柱状晶，不同方向金相无明显差异。可见，SC 工艺制备的合金得到了希望的柱状晶结构。

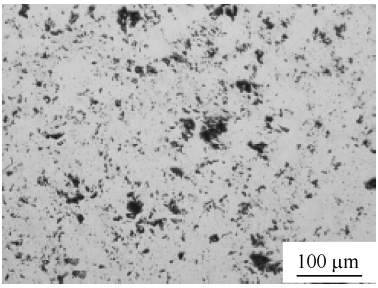


图 Y8.4　通用熔炼工艺制备的合金的金相照片

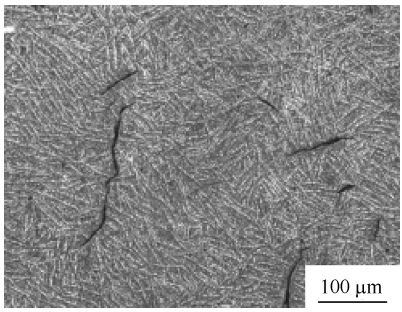


图 Y8.5　SC 工艺制备的合金自由面的金相照片

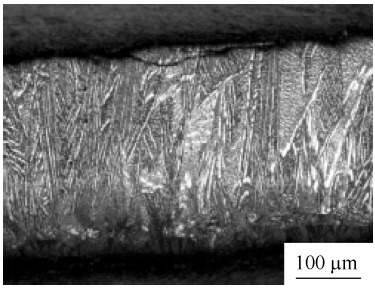


图 Y8.6　SC 工艺制备的合金断面的金相照片

② 合金制备工艺对材料磁性能的影响：将通用熔炼工艺制备的合金和 SC 工艺制备的合金制成烧结永磁材料。使用电火花线切割机切成 9 mm×7 mm×6 mm 的测试样品各 3 个。测量 3 个方向的退磁曲线，分别记为 X 方向、Y 方向和 Z 方向，X 方向为样品的取向方向，Y 方向为模具型腔方向，Z 方向为压制方向。测量前，样品按测量方向使用 6 T 的脉冲磁场进行磁化。两种合金制备的样品在 3 个方向的磁性能见表 Y8.4，典型退磁曲线见图 Y8.7。

按 $A=(J_{r//}-J_{r\perp})/J_{r//}\times 100\%$ 计算样品的取向度，其中 $J_{r//}$ 和 $J_{r\perp}$ 分别为样品的取向方向

和与取向方向相垂直方向的磁化强度。当外加磁场为零时，$J_{r//}=B_{r//}$，$J_{r\perp}=B_{r\perp}$。本研究中 $B_{r\perp}$ 按模具型腔方向的剩磁计算。

表 Y8.4 和图 Y8.7 的结果表明：通用熔炼工艺的合金制备的永磁材料取向度为 $A=87.2\%$；SC 工艺合金制备的永磁材料取向度为 $A=64.1\%$。

表 Y8.4　两种合金制备的永磁材料的磁性能

合金制备方法	B_r / T	H_{cB} / kA·m^{-1}	$(BH)_{max}$ / kJ·m^{-3}	H_k / kA·m^{-1}	H_{cJ} / kA·m^{-1}	测量方向
工艺	0.942	710	172	1145	2200	X
	0.338	—	—	—	—	Y
	0.293	—	—	—	—	Z
一般熔炼工艺	1.067	809	219	1417	2254	X
	0.137	—	—	—	—	Y
	0.165	—	—	—	—	Z

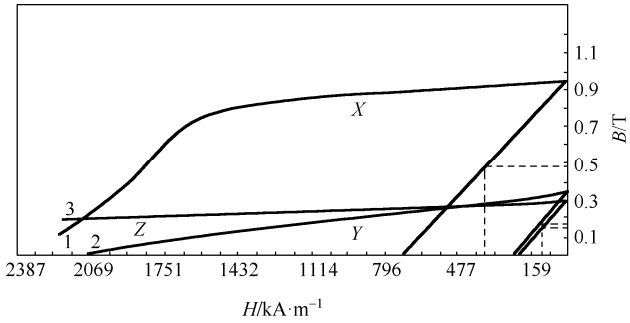


图 Y8.7　SC 工艺制备的永磁材料在 3 个方向上的典型退磁曲线

可见，SC 工艺合金制备的永磁材料在取向方向的磁性能明显低于通用熔炼工艺合金制备的永磁材料，而在垂直于取向方向的 Y、Z 方向，SC 工艺测量得到的 B_r 却明显要高。从永磁材料取向度来看，SC 工艺合金制备的材料取向度仅为通用熔炼工艺合金制备材料取向度的 74%，说明前者的取向度是严重不足的。结合两种工艺合金的金相结构分析，认为在 SC 工艺合金的金相中观察到的枝状晶组织由于尺寸太小，使制粉得到的单个颗粒中，包含了多个细小的枝状晶，从而不能或不能完全进行磁场取向，导致取向方向剩磁较低，而非取向方向显现明显剩磁，从而使永磁材料的磁性能降低。

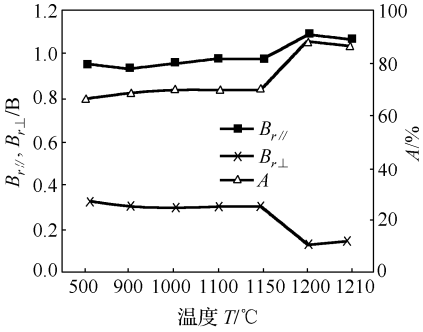


图 Y8.8　SC 工艺制备的永磁材料在不同时效温度时的剩磁和取向度

③ 合金时效处理对材料磁性能的影响：为了消除 SC 工艺合金中的枝状晶，对 SC 工艺制备的合金采用不同的温度进行时效处理。作为对比，同时对通用熔炼工艺制备的合金采用 1200℃时效处理。SC 工艺制备的样品在取向方向、模具型腔方向的剩磁及取向度如图 Y8.8 所示。可见，SC 工艺制备的合金在 1150℃以下时效处理或不做时效处理时，材料样品在取向方向的剩磁较低，而另外两个方向却显现明显的剩磁，样品取向度变化较小；当时效处理温度大于 1150℃时，样品在取向方向的剩磁明显提高了 11%，在模具型腔方向的剩磁明显降低了 60%，同时取向度也显著提高了 28%。

通用熔炼工艺制备的合金采用 1200℃时效处理后，与未处理合金相比，样品在取向方向的剩磁仅提高 1.8%，在模具型腔方向的剩磁降低了 9%，取向度仅提高 1.75%。SC 工艺合金经 1200℃以上时效处理后制备材料的磁性能与通用熔炼工艺制备的材料相当，剩磁均在 1.06～1.09 T 之间，取向度均在 82%～89%之间。

3．结论

（1）SC 工艺制备的 Sm_2Co_{17} 型合金在不同方向的金相组织明显不同，合金具有明显的贯穿于贴辊面和自由面的柱状晶，同时存在枝状晶组织，贴辊面尤为突出。

（2）与通用熔炼工艺制备的合金相比，在没有进行高温时效时，SC 工艺合金制备的永磁材料剩磁和取向度明显偏低。但 SC 工艺的合金经 1200℃时效处理后，材料的剩磁和取向度明显提高，与通用熔炼工艺制备的材料相当。

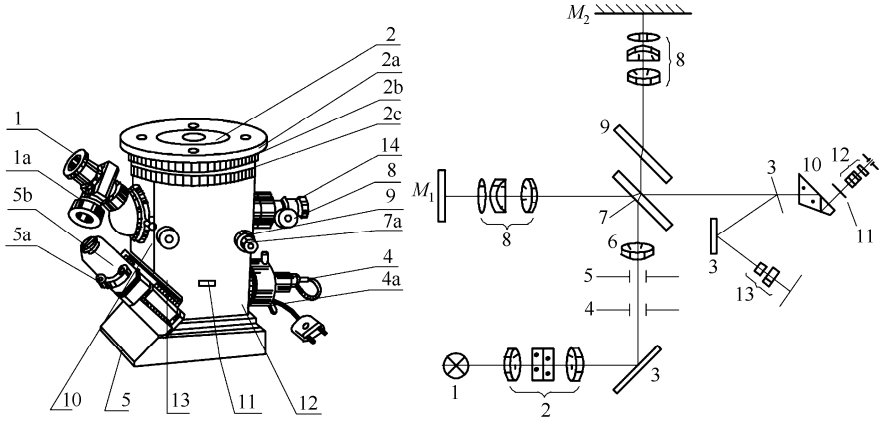
阅读 9　真 空 镀 膜

A．光学干涉测厚

1．测量原理

真空镀膜所获得的薄膜厚度通常在几个纳米到几百纳米，如果膜厚在几十个纳米以上，则可用光学干涉法测量厚度。

图 Y9.1 所示为 6JA 型光学干涉显微镜，它是干涉仪和显微镜的组合。



(a) 6JA型光学干涉显微镜外形结构图　　(b) 6JA型光学干涉显微镜工作原理图

1—光源；2—聚光镜；3—反射镜；4—孔径光阑；5—视场光阑；6—照明物镜；7—分光板；8—物镜；9—补偿板；10—转向棱镜；11—分划板；12—目镜；13—摄物镜

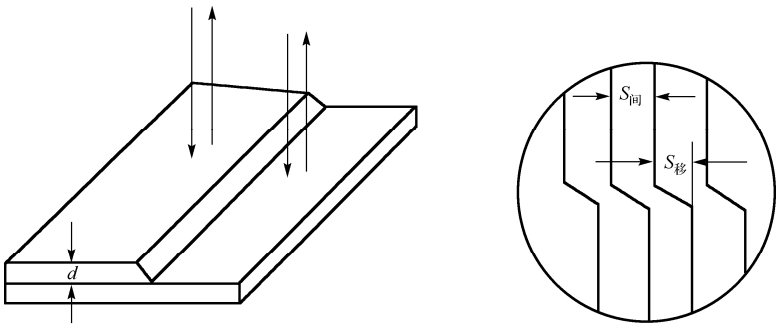
图 Y9.1　6JA 型光学干涉显微镜

首先将薄膜制成台阶状，台阶的一侧为薄膜，另一侧为裸露的基片表面，如图 Y9.2(a)所

示。如果以此工件代替反射境 M_1，那么光束 A 从薄膜反射与从基片反射的两部分光程便各不相同，各自与光束 B 的光程差也就不同，于是导致两条干涉条纹产生相对偏移，如图 Y9.2(b)所示。条纹偏移的间格数 $N = S_{移} / S_{间}$，于是，台阶（即薄膜厚度）为

$$d = N \cdot \frac{\lambda}{2} = (S_{移} / S_{间}) \cdot \frac{\lambda}{2} \qquad (Y9.1)$$

式中，λ 为波长，当采用白光光源时，取 $\lambda = 0.54\ \mu m$。



(a) 台阶状薄膜　　(b) 发生偏移的干涉条纹

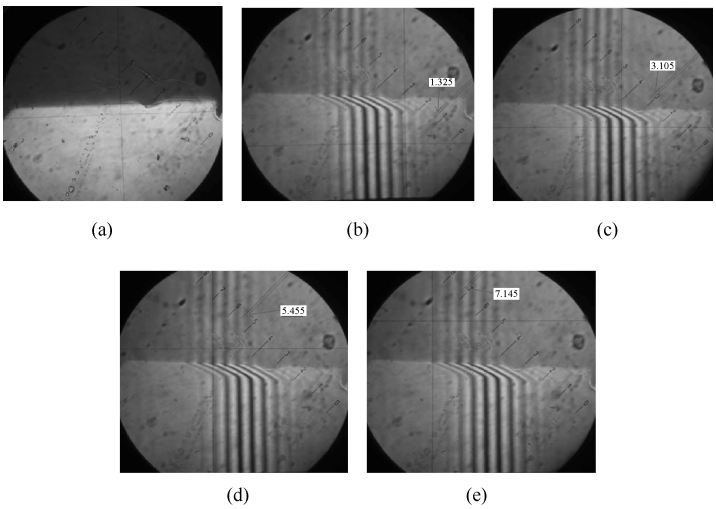
图 Y9.2　台阶状反射面形成光束干涉条纹的偏移

2．干涉显微镜测量方法

1）调出干涉条纹：将基片有薄膜的一侧面向下放置在显微镜工作台上，调节升降手轮使得能看清物体表面，然后细心调节手轮 14、8 直至能见清晰的彩色干涉条纹，其中有两条黑色的为零级暗条纹，其间的距离可作为条纹间距 S。

2）调节升降手轮使条纹位置居中，调节工作台方位，并通过手轮 9、7a 调节两束相干光夹角和取向，使干涉条纹与台阶互相垂直。

3）调节测微目镜的方位，使十字丝线之一与条纹平行，即可通过手动鼓轮进行测量读数，图 Y9.3 示为 Fe/Cu 薄膜厚度的测量示意图。



(a)　(b)　(c)

(d)　(e)

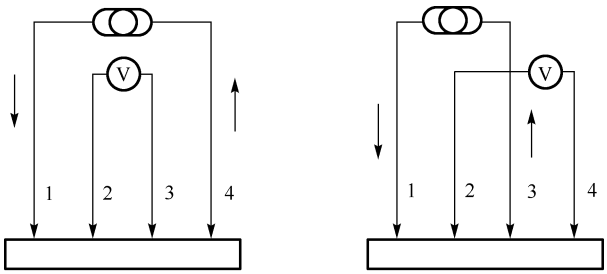
图 Y9.3　Fe/Cu 薄膜厚度的测量示意图

干涉显微镜详细调节方法可参阅仪器使用说明书。

B．薄膜阻抗测量

利用四探针仪测量薄膜平面电阻（薄层方块电阻或薄片电阻率）。

测量原理：双电测组合四探针采用了以下两种组合的测量模式，如图 Y9.4 所示。将直线四探针垂直压在被测样品表面上分别进行 $I_{14}V_{23}$ 和 $I_{13}V_{24}$ 组合测量，测量过程如下：



(a) $I_{14}V_{23}$组合　　(b) $I_{13}V_{24}$组合

图 Y9.4　双电测组合四探针法二种组合测量模式

1）进行 $I_{14}V_{23}$ 组合测量：电流 I 从 1 针→4 针时，从 2、3 针测得电压 V_{23+} 电压；电流换向，电流 I 从 4 针→1 针时，从 2、3 针测得电压 V_{23-}；计算正反测量电压平均值：$V_{23}=(V_{23+}+V_{23-})/2$。

2）进行 $I_{13}V_{24}$ 组合测量：电流 I 从 1 针→3 针时，从 2、4 针测得电压 V_{24+} 电压；电流换向，电流 I 从 2 针→4 针时，从 2、4 针测得电压 V_{24-}；计算正反测量电压平均值：$V_{24}=(V_{24+}+V_{24-})/2$。

3）计算（V_{23}/V_{24}）值：注意 V_{23}、V_{24} 的单位均为 mV。

4）按以下公式计算几何修正因子 k：

若 $1.18<(V_{23}/V_{24})<1.38$，

$$k=-14.696+25.173(V_{23}/V_{24})-7.872(V_{23}/V_{24})^2 \tag{Y9.2}$$

若 $1.10\leqslant(V_{23}/V_{24})\leqslant1.18$，

$$k=-15.85+26.15(V_{23}/V_{24})-7.872(V_{23}/V_{24})^2 \tag{Y9.3}$$

5）计算方块电阻 $R_{\square}$：

$$R_{\square}=k(V_{23}/I) \tag{Y9.4}$$

式中，$R_{\square}$ 单位为 $\Omega/\square$；I 为测试电流，单位为 mA。

V_{23} 为从 2、3 针测得电压 $(V_{23+}+V_{23-})/2$ 平均值，单位为 mV。

6）若已知样品厚度 W，可按下式计算样品体电阻率 ρ：

$$\rho=R_{\square}\cdot W\cdot f(W\cdot S)/10 \tag{Y9.5}$$

式中，$R_{\square}$ 为方块电阻值，单位为 $\Omega/\square$；W 为样品厚度，单位为 mm($W\leqslant3$ mm)；S 为探针平均间距，单位为 mm；$f(W\cdot S)$ 为厚度修正系数。

7）计算百分变化率（以测试样品电阻率 ρ 为例）：

$$最大百分变化率（\%）=\frac{\rho_{\max}-\rho_{\min}}{\rho_{\min}}\times 100\% \tag{Y9.6}$$

$$平均百分变化率（\%）=\frac{\rho_{\mathrm{a}}-\rho_{\mathrm{c}}}{\rho_{\mathrm{c}}}\times 100\% \tag{Y9.7}$$

$$径向不均匀度\ \mathrm{E}（\%）=\frac{2(\rho_{\max}-\rho_{\min})}{\rho_{\max}+\rho_{\min}}\times 100\% \tag{Y9.8}$$

以上式中，$\rho_{\max}$、$\rho_{\min}$ 分别为测量的电阻率的最大值与最小值，单位为 $\Omega\cdot\mathrm{cm}$；ρ_{c} 为第 1、2 点（即圆片中心测量点）的测量平均值，单位为 $\Omega\cdot\mathrm{cm}$；ρ_{a} 为除第 1、2 点外其余各点的测量平均值，单位为 $\Omega\cdot\mathrm{cm}$。

说明：若是测量样品的方块电阻值，则将式（Y9.6）～式（Y9.8）中的 $\rho_{\max}$、$\rho_{\min}$、ρ_{a}、ρ_{c} 分别改为 $R_{\max}$、$R_{\min}$、R_{a}、R_{c}，其公式意义与上述相似。

四探针仪测量薄膜方块电阻测量方法步骤：根据实验室设备及型号，详见四探针测试仪用户手册。

C．样品磁滞回线的测量

振动样品磁强计原理：如果将一个开路磁体置于磁场中，则此样品外一定距离的探测线圈感应到的磁通可被视作外磁化场及该样品带来的扰动场之和。在磁测领域，区分这种扰动场与环境磁场的方法有很多种。例如，可以让被测样品以一定方式振动，探测线圈感应到的样品磁通信号因此不断快速的交变，保持环境磁场等其他量不做任何变化，即可实现这一目的。振动样品磁强计（VSM）正是利用交流信号的变化完成对磁性材料直流磁特性的测量。因为在测试过程中，恒定的环境磁场可以直接扣除，而有用信号则可以通过控制线圈位置，振动频率、振幅等得以优化。

VSM 是一种高灵敏度的磁矩测量仪器。它采用电磁感应原理，测量在一组探测线圈中心以固定频率和振幅作微振动的样品的磁矩。对于足够小的样品，它在探测线圈中振动所产生的感应电压与样品磁矩、振幅、振动频率成正比。在保证振幅、振动频率不变的基础上。用锁相放大器测量这一电压，即可计算出待测样品的磁矩。

假设一个小样品具有磁矩 m 并可被等同为一个点，将此样品放在一个半径为 R 的测试线圈平面上，这时此样品可视为一个偶极子来处理，即一个小环形电流，其电流强度为 i_{m}，面积为 a，因此 $m=i_{\mathrm{m}}a$。以探测线圈为原点，设偶极子所在位置为（x_0, y_0），我们再假设在测试线圈中同时存在一个电流 i_{s}，此时这两个环形电流可认为互相耦合。类似于互感器，它们之间具有互感系数 M，两者之间的磁通为：$\Phi_{\mathrm{ms}}=Mi_{\mathrm{s}}$ 或 $\Phi_{\mathrm{sm}}=Mi_{\mathrm{m}}$，前者为从线圈链向磁偶极子的磁通，后者相反。

探测线圈在磁偶极子处产生平行于 z 轴的磁感应强度 $B_z(x_0,y_0)$。这里，我们定义一个重要的特征参数——探测线圈常数 $k(x_0,y_0)=B_z(x_0,y_0)/i_{\mathrm{s}}$。从线圈链向磁偶极子的磁通还可以写为 $\Phi_{\mathrm{ms}}=B_z(x_0,y_0)a$，则互感系数为

$$M=[B_z(x_0,y_0,z_0)/i_{\mathrm{s}}]a=k(x_0,y_0)a \tag{Y9.9}$$

于是偶极子链向探测线圈的磁通最终可以写为

$$\Phi_{\mathrm{sm}}=k(x_0,y_0)m \tag{Y9.10}$$

推而广之，如果偶极子处于更一般的位置（x, y, z），则有

$$\Phi = k(x,y,z)m = k_x(x,y,z)m_x + k_y(x,y,z)m_y + k_z(x,y,z)m_z \tag{Y9.11}$$

其中 $k(x,y,z) = B(x,y,z)/i_s$，如果这个偶极子以 $\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}$ 的速度移动，那么探测线圈中产生的即时感应电压则为

$$u(t) = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{1}{i_s}\right)\cdot \mathrm{gard}(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{m})\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \tag{Y9.12}$$

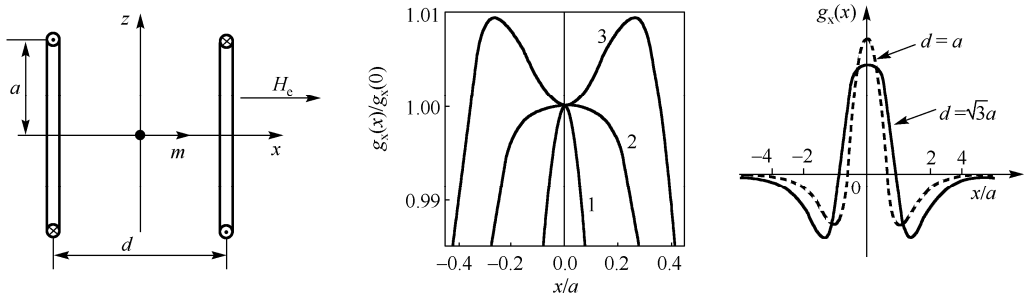
再举一个简单的例子，如图 Y9.5(a)所示的一对串联线圈能够产生 x 轴向的磁场 $B(x)$，两线圈完全相同，半径为 a，间距为 d（若 $a = d$ 即是所谓的亥姆霍兹线圈）。将一个磁矩为 m 可等同为磁偶极子的样品放入线圈中心，并以速度 $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ 移动，则有

$$u(x,t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}mk_x(x)\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = mg_x(x)\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{Y9.13}$$

其中 $k_x(x) = B_x(x)/i_s$，而

$$g_x(x) = \frac{\mathrm{d}k_x(x)}{\mathrm{d}x} \tag{Y9.14}$$

$g(x)$称为灵敏函数。图 Y9.5(b)中 $g_x(x)/g_x(0)$表示相对灵敏函数。



(a) 半径为a，间距为的d一对完全相同的串联线圈

(b) 距离分别是a,$\sqrt{3}a$，1.848(a)相对灵敏函数与偏离位移曲线

(c) ±4a偏离范围内的灵敏函数曲线

图 Y9.5　半径为 a、间距为 d 的一对线圈串联对沿 x 轴的磁场、及不同 d 时的灵敏函数与偏离位曲线

从图中可以看出，当 $d = \sqrt{3}a$ 时，灵敏函数在中心位置处变化最平缓如图 Y9.5(b)中曲线 2 所示，即具有最好的均匀性。从图中我们还可以看出这三种设计的中心点处 $\frac{\partial g_x(x)}{\partial x}$ 都为 0，这是由线圈的对称结构所决定的。在线圈的设计和其位置的选择过程中，往往需要这样的鞍点，如图 Y9.5(b)中心处平坦的顶点，这是因为在鞍点附近，线圈能够最大限度地对样品所处的位置不敏感。对于一个在中心点以小振幅振动的样品来说，可以放心地认为 $g_x(x) = g_x(0)$，下式更能说明这一点，若一个样品在中心处做简谐振动，$x(t) = X_0 \sin\omega t$，则线圈中的感应电压即为

$$u(t) = mg_x(x)\cdot\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = mg_x(x)\cdot X_0\omega\cos\omega t \tag{Y9.15}$$

如果处于鞍区，即 $g_x(x) = g_x(0)$，则 $u(t)$仅与样品的磁矩、振动频率和振幅有关，而排除了灵敏函数的影响，这为测量提供了极大的便利条件。

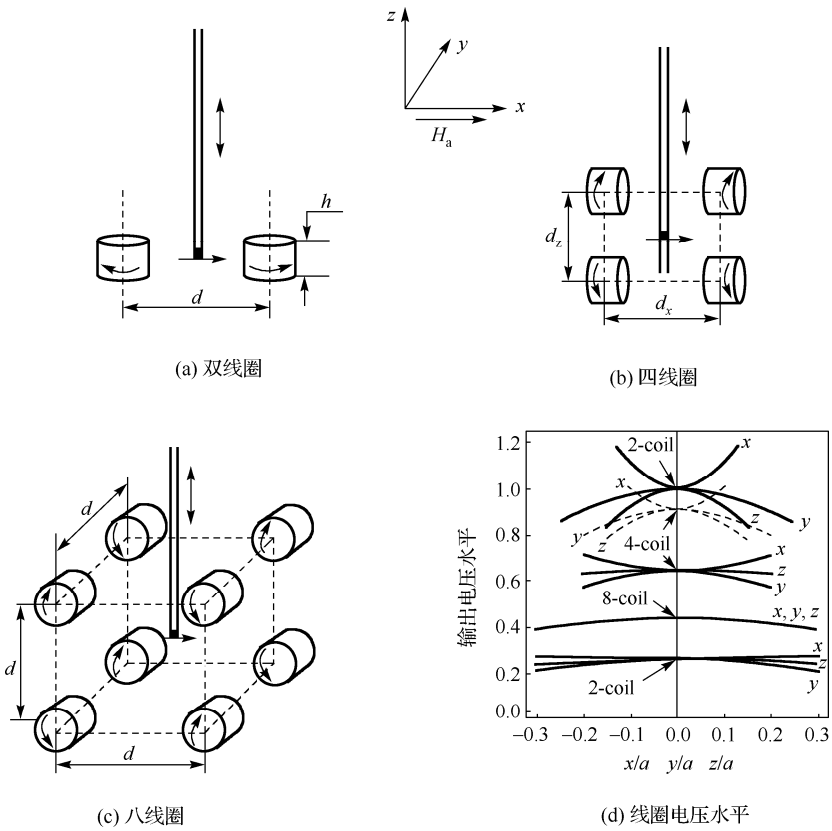
线圈位置的设置，应首先满足鞍点条件。随着 VSM 技术的不断发展，线圈设计方法也不断改进。在采用超导线圈获得磁场的系统中，通常使样品沿 x 轴方向振动，前面提到的串联反接双线圈结构被这类系统所广泛使用。当 VSM 磁场由传统的电磁铁或永磁体提供时，样品振动的方向通常设置为 z 轴，在这种情况下式（Y9.13）改写为

$$u(z,t)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(mk_z(z))\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}=mg_z(z)\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} \tag{Y9.16}$$

式中 $k_z(z)=B_z(0,0,z)/i_S$，灵敏函数变为

$$g_z(z)=\frac{\mathrm{d}k_z(0,0,z)}{\mathrm{d}z} \tag{Y9.17}$$

图 Y9.6 列举了一些常见的 VSM 线圈结构设计。其中包括双线圈、四线圈以及八线圈，线圈均为对称结构，均首先满足鞍点条件。此外，图 Y9.6 所示的各种结构，都为补偿线圈，即测量信号能够不受环境磁场的影响。其中四线圈结构又称为 Mallinson 结构，是 VSM 设备中最为常见的线圈设计。而八线圈结构是后来发展起来的，它能够感应样品的磁矩 m 在 x, y, z 三个方向的分量，图 Y9.6(c)所示为用于 mx 分量的测量，其他分量的测量可以通过改变连接方式得以实现。



(a) 双线圈

(b) 四线圈

(c) 八线圈

(d) 线圈电压水平

图 Y9.6 振动样品磁强计的探测线圈结构示意图

必须指出，通过线圈结构的设计虽可以显著改善鞍区宽度，然而鞍区宽度的增加又是以损失电压输出信号作为代价的，如图 Y9.6(d)所示。增加线圈匝数虽可提高信号水平，但同样会导致线圈的电阻增大，噪声提高，灵敏度降低。

目前为止，我们所有针对灵敏函数的讨论都是基于一个重要的假设——样品可以当作一个点，即磁偶极子处理。如果这样的假设不成立，我们就必须考虑灵敏函数在样品空间内的变化，如果样品还非为椭球类形状，那么样品各处磁化不均匀的问题也不容忽视。我们还以图 Y9.5 的串联反接双线圈为例，一个体积为 V 的样品沿 x 轴振动，则式（Y9.13）需改动为对整个样品体积作积分

$$u_x(x,t)=\int_V m_x(r,x)g_x(r,x)\mathrm{d}r^3\cdot\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \qquad (\text{Y9.18})$$

式中，r 代表 V 中的任一点，对于椭球类样品，其磁化强度各处均匀，式（Y9.18）能简化为

$$u_x(x,t)=\int_V g_x(r,x)\mathrm{d}r^3\cdot\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \qquad (\text{Y9.19})$$

从图 Y9.5(c)还能够看出样品尺寸不宜过大，如 x 轴方向尺寸过长，将导致输出信号减弱甚至为零。

振动样品磁强计的测试方法：要将上述原理变为现实，必须要有以下装置：

（1）稳定、可靠的振动系统。

（2）数字化控制的磁场源（超导线圈或电磁铁）。

（3）锁相放大器，用于线圈感应信号的选频和放大。

（4）辅助同步信号源，与样品振动同频率，用来精确控制样品振幅。

（5）磁场测量系统。

（6）控温系统（如果需要测量温度特性）。

此外，还要应用计算机负责控制测试及结果的处理。具体测试步骤，详见仪器使用说明书。

用振动样品磁强计（VSM）测量完成各样品磁滞回线后，可利用所取得的磁滞回线图形，定性分析 Fe 含量对样品磁滞回线的影响，以及矫顽力、饱和磁化强度、磁滞损耗随 Fe 含量的变化情况。

D．亚稳态 Fe/Cu 颗粒膜脱附激活能分析[1]

FeCu 颗粒膜由于具有丰富的界面效应，较大的磁电阻和在一定条件下出现负电阻等特性而受到人们的高度重视，并已进行了广泛研究。1986 年，Chien 等首先用溅射法制备出亚稳的 FeCu 和 CoCu 颗粒膜，并对其磁性进行了研究。1995 年彭初兵等人用实验研究了 FeCu 颗粒膜的磁性随样品中颗粒大小和铁的成分的关系，并找出了颗粒半径与原子数的定量关系。2005 年郑勇林等研究了 FeCu 颗粒膜的原子相互作用势及 FeCu 颗粒膜的磁性。但这些研究未从微观角度探讨其成膜细节及未对粒子从小岛（颗粒）上脱附的激活能进行计算。本文将从微观角度探讨 $Fe_xCu_{(1-x)}$ 颗粒膜的粒子脱附激活能随 Fe 含量的变化规律。

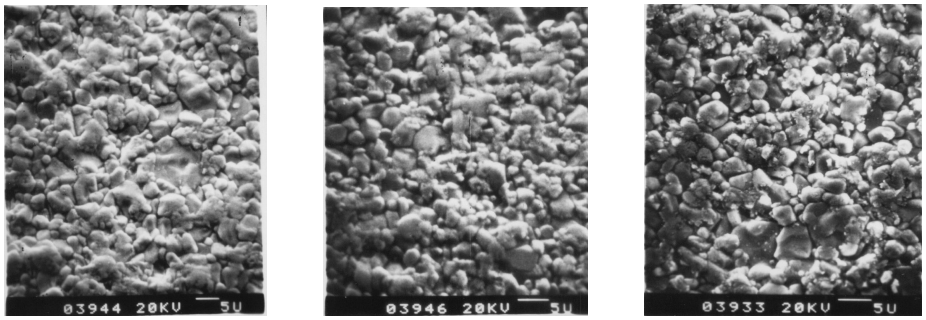
1．实验及其结果

利用共蒸发法，以 α-Al_2O_3 陶瓷基片为基底，样品面积为 10×13 mm^2，采用 GZD450-A 型高真空镀膜机，控制电流为 90～115 A，在 3×10^{-3}～4×10^{-3}Pa 的压强下制备 Fe_xCu_{1-x} 颗粒膜（其

[1] 王谢菲，廖涔希，郑勇林等. 物理实验. 2009(1). Vol. 29: 41.

中 $x'=0.10$，0.15，0.25，0.30，0.35，0.40，0.50）系列样品。实验过程是：放上样品后开始抽真空至 3.5×10^{-3}Pa，然后加热基片至 250℃，加热过程中观察反应室内压强的变化。同时加热装有 Fe 粉、Cu 粉的钼舟至 600℃左右，蒸镀时间为 90 s。样品分两组，取一组置于真空室中，本底真空为 4×10^{-3} Pa，加热至 300℃，保温 2 小时后缓慢退火，另一组样品作对照。

图 Y9.7 是退火样品用 S-450 型扫描电子显微镜（SEM）扫描放大 1500 倍的照片，根据照片对表面形态分析可见：样品是由形状、大小不一的微颗粒混合而成，这些颗粒相互嵌入，取向各向同性，呈弥散较均匀的分布，在一定近似下可认为颗粒是球形的；对样品用参考 X 射线衍射文献[郑勇林. 物理实验. 2005, 25(1)]的方法，测量靠得很近的 Cu(111)、Fe(111)的 XRD 衍射峰，在小角范围对衍射峰进行半峰宽分析，利用 Scherrer 公式进行计算。由此估算样品中 Fe/Cu 颗粒形成的小岛的平均半径 r'，用坐标平均方法估测颗粒边缘（小岛）间距 δ 以及计算出单位面积上的颗粒数 ρ。r'、δ、ρ 的数据见表 Y9.1。



(a) $x=0.10$　　(b) $x=0.30$　　(c) $x=0.35$

图 Y9.7　扫描电子显微镜（SEM）观测其表面形态

表 Y9.1　FeCu 颗粒膜 SEM 照片的有关数据

Fe 含量（%）	10	15	25	30	35	40	50
小岛半径 $r'(10^{-9}$ m)	1.443	1.642	2.060	2.384	2.616	3.447	5.042
颗粒（小岛）间距 $\delta(10^{-9}$m)	0.885	0.564	0.538	0.666	0.526	0.478	0.517
单位面积颗粒数 $\rho(10^{11}\mathrm{m}^{-2})$	1.524	3.078	2.511	3.761	3.351	3.923	3.403

2．物理模型及其定态解

制膜过程是一个复杂的过程，一方面气相粒子在基底上沉积和扩散，形成小岛或分散在基底表面形成单个粒子；另一方面，粒子从形成的小岛或基底上脱附，使气相粒子与小岛处于动态平衡状态。

由于基片具有各向同性的性质，粒子在各个方向的沉积、扩散、脱附情况相同。因此，为简便起见，可取沿基底表面的任一方向的情况来研究小岛和气体的动态平衡问题。

如图 Y9.8(a)所示，设小岛上粒子数密度为 N，吸附粒子几率为 J，粒子由基底表面向小岛运动而被小岛吸附的速率常数为 k_2，小岛向反应室脱附粒子的速率常数为 k_0，小岛上粒子沿表面扩散而脱附的速率常数为 k_1。这时新相核心的形成过程中同时有许多核心在形成，新相核心的形成速率 $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ 与粒子的吸附和脱附速率关联，根据上述假设由热力学理论，考虑（自发、非自发）形核过程中形成一个原子团时相变自由能变化，则有如下方程：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=[-k_0-2k_1(1-J)](N)^{1/2}+\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{add}} \tag{Y9.20}$$

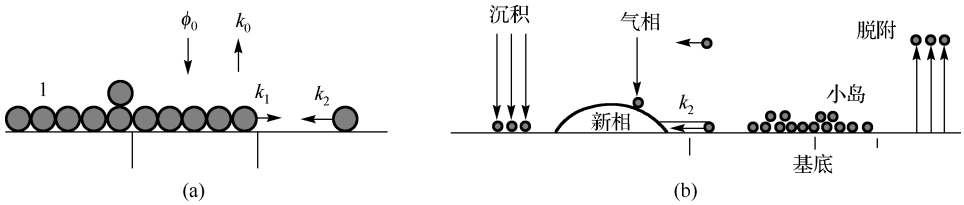


图 Y9.8　小岛结构示意图

式中右边第 1 项描述了小岛上粒子向反应室和沿表面方向脱附引起 N 的减少，第 2 项描述小岛由反应室和沿表面方向来的吸附引起 N 的增加。设 E_0、E^*、E_1 分别为由小岛向反应室脱附、沿表面方向脱附和由基底直接脱附的激活能，考虑温度为 T 时，粒子的振动频率为 $v=kT/h$（这里 k 和 h 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数），则有

$$\begin{aligned}k_0&=2\sqrt{\pi\rho}\cdot\frac{kT}{h}\cdot\mathrm{e}^{-E_0/kT}\\k_1&=2\sqrt{\pi\rho}\frac{kT}{h}\cdot\mathrm{e}^{-(E_0-E^*)/kT}\\k_2&=2\sqrt{\pi\rho}\frac{kT}{h}\cdot\mathrm{e}^{-(E_1-E^*)/kT}\end{aligned} \tag{Y9.21}$$

另一方面，考虑（见图 Y9.8(b)）表面吸附原子在基底表面停留时间 τ 取决于脱附的激活能 E_1，即 $\tau=\frac{1}{v}\mathrm{e}^{\frac{E_1}{kT}}$，而在非自发形成小岛的过程中新相形成速率是由临界半径为 r^* 的稳定核心密度 N^*、每个临界核心的表面积 A^*，以及向临界核心表面积扩散迁移来的吸附原子的通量密度 φ_0 三个因子所确定，即

$$\begin{aligned}N^*&=n_s\mathrm{e}^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}\\A^*&=2\pi r^*a_0\sin\theta\\\varphi_0&=\frac{\tau vpN_A}{\sqrt{2\pi MRT}}\mathrm{e}^{-\frac{E^*}{kT}}\end{aligned} \tag{Y9.22}$$

式中，n_s 是所有可能的形核点的密度，θ 是衬底与薄膜在交点处的夹角，且取决于界面间的数量关系，M 为粒子质量。因而，吸附引起 N 的增加为

$$\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{add}=N^*A^*\varphi_0=\frac{2\pi r^*a_0n_spN_A\sin\theta}{\sqrt{2\pi MRT}}\mathrm{e}^{\frac{E_1-E^*-\Delta G^*}{kT}} \tag{Y9.23}$$

式中，a_0 相当于原子直径，$\Delta G_v=-\frac{kT}{\Omega}\ln\frac{p_v}{p_s}$，其中 ΔG^* 为形成临界核心时系统的自由能的改变量，$p=p_v-p_s$，p_s 和 p_v 分别是固相的平衡蒸气压和气相实际的过饱和蒸气压。在通常情况下，$E_0>E_1>E^*$，由式（Y9.20）～（Y9.23）联合求解可得吸附粒子几率，为

$$J=\frac{(\mathrm{d}N/\mathrm{d}t)+[k_0+2k_1](N^*)^{1/2}-N^*A^*\phi_0}{2k_1(N^*)^{1/2}} \tag{Y9.24}$$

沉积过程中不仅小岛粒子数发生变化，而且基底上的气体粒子数也随时间变化。以小岛边界为起点，第 i 个吸附位的粒子浓度 n_i 将满足

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}=-\frac{n_i}{\tau}+k_2'(n_{i+1}+n_{i-1}-2n_i)+\phi_0 \tag{Y9.25}$$

式中右边第一项表示因粒子有一定寿命 τ 而引起的粒子减少率；第二项表示第 i 吸附位与近邻之间因浓度差而扩散的增加率；第三项是反应室向基底流入粒子引起的增加率。其中寿命 τ 和气相扩散速度常数 k_2' 分别为

$$\tau=\frac{h}{kT}\mathrm{e}^{E_1/kT},\quad k_2'=\frac{kT}{h}\mathrm{e}^{-(E_1-E^*)/kT} \tag{Y9.26}$$

当动态平衡态时，有 $\mathrm{d}n_i/\mathrm{d}t=0$，由式（Y9.25）得到

$$n_{i+1}+n_{i-1}-2n_i-\frac{n_i}{k_2'\tau}=-\frac{\phi_0}{k_2'} \tag{Y9.27}$$

注意到粒子扩散系数 $D=k_2'a^2$（a 相当于较大颗粒团中粒子扩散的活度值，表明较小核心中原子扩散具有较高的活度，数值上等于两吸附位间距。一般情况下，$x_s^2\gg a$），D 与扩散长度方均值 x_s^2 之间应满足 $x_s^2=D\tau=a^2\mathrm{e}^{E^*/kT}$，可将差分方程（Y9.27）转化为如下的微分方程

$$\frac{\mathrm{d}^2n}{\mathrm{d}x^2}-\frac{1}{x_s^2}n=-\frac{\phi_0}{D} \tag{Y9.28}$$

x 是由两小岛边缘中点（对 $i\geqslant 2$）或由小岛中心（$i\leqslant -2$）计算的坐标。式（Y9.28）的解为

$$\begin{aligned}n^{(1)}(x)&=(n_1-\phi_0\tau)\frac{\mathrm{ch}\,(x/x_s)}{\mathrm{ch}[(\delta/2-2a)/x_s]}+\phi_0\tau \qquad (-\delta/2<x<\delta/2)\\ n^{(2)}(x)&=(n_2-\phi_0\tau)\frac{\mathrm{ch}\,(x/x_s)}{\mathrm{ch}[(r'-2a)/x_s]}+\phi_0\tau \qquad (-r'<x<r')\end{aligned} \tag{Y9.29}$$

式中，r' 为小岛的平均半径，n_2 是 $i=\pm 2$ 处气体粒子的浓度。由于相邻吸附位相隔很近，所以 $n_2\approx n_\infty$（n_∞ 是 $|i|=1$ 处的气体浓度）。此外，$\delta>>a$，$r'>>a$，式（Y9.29）又可写为

$$\begin{aligned}n^{(1)}(x)&=n_\infty\left[\left(1-\frac{\phi_0}{\phi_\infty}\right)\frac{\mathrm{ch}\,(x/x_s)}{\mathrm{ch}\,(\delta/2x_s)}+\phi_0/\phi_\infty\right]\\ n^{(2)}(x)&=n_\infty\left[\left(1-\frac{\phi_0}{\phi_\infty}\right)\frac{\mathrm{ch}\,(x/x_s)}{\mathrm{ch}\,(r'/x_s)}+\phi_0/\phi_\infty\right]\end{aligned} \tag{Y9.30}$$

3．脱附速率及脱附激活能

脱附气流通量密度 ϕ 为小岛的蒸发和气体脱附贡献之和

$$\phi=k_0N^{1/2}+\frac{1}{\tau\rho^{-1/2}}\left[\int_{-\delta/2}^{\delta/2}Jn^{(1)}(x)\mathrm{d}x+\int_{-r}^{r}Jn^{(2)}(x)\mathrm{d}x\right] \tag{Y9.31}$$

当入射粒子流（$\phi_0\neq 0$）时，脱附气流通量密度 ϕ_1，可由式（Y9.30）代入式（Y9.31），并注意到 δ 为相邻小岛之间的距离、ρ 为单位面积的颗粒数、δ 与 ρ 相关联，从而得到

$$\varphi_1 = k_0 N^{1/2} + \frac{2\rho^{1/2} x_s}{\tau a^2} J \cdot f + \varphi_0 (1 - 2\rho^{1/2} x_s f) \tag{Y9.32}$$

其中

$$f = \mathrm{th}\left(\frac{\delta}{2x_s}\right) + \mathrm{th}\left(\frac{r'}{x_s}\right) \tag{Y9.33}$$

将式（Y9.24）的 J 代入式（Y9.32），注意到定态时，气体粒子的浓度 $\dot{n} = 0$，小岛上粒子数密度 $\dot{N} = |\phi_0 - \phi_1|$，以及 $\tau\, a^2 k_2 = 2\sqrt{\pi\rho} x_s^2$，得

$$\phi_1 = \frac{2k_0 N^{1/2}}{1 + 2\sqrt{\pi} f^{-1} x_s N^{1/2}} + \phi_0 \left(1 - \frac{4\sqrt{\pi\rho} x_s{}^2 N^{1/2}}{1 + 2\sqrt{\pi} f^{-1} x_s N^{1/2}}\right) \tag{Y9.34}$$

在没有粒子入射（$\phi_0 = 0$）时，采用与 $\phi_0 \neq 0$ 情况类似的方法可得此时的脱附粒子流通量

$$\phi_2 = \frac{2k_0 N^{1/2}}{1 + 2\sqrt{\pi} f^{-1} x_s N^{1/2}} \tag{Y9.35}$$

由式（Y9.34）、式（Y9.35）得到两者之差 $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$ 为

$$\Delta\phi = \phi_0 \left[1 - \frac{4\sqrt{\pi\rho} x_s^2 N^{1/2}}{1 + 2\sqrt{\pi} f^{-1} x_s N^{1/2}}\right] \tag{Y9.36}$$

在一般工艺条件下，$x_s \gg \rho^{-1/2}$，有 $f \approx \rho^{-1/2} / 2x_s$，$2\sqrt{\pi} f^{-1} x_s\ N^{1/2} \gg 1$，式（Y9.34）右边第二项近似为零，将式（Y9.21）中的 k_0 代入式（Y9.34），则有

$$\phi_1 \approx \frac{kT}{h} \cdot a^{-2} \mathrm{e}^{-E_0/kT} \tag{Y9.37}$$

一般情况下此式并不严格满足，此时的蒸发速率可由式（Y9.35）、式（Y9.36）得到 $\phi_1 \approx \phi_0 \phi_2 / (\phi_0 - \Delta\phi)$，代入式（Y9.37）就求得粒子从小岛上脱附的激活能 E_0 为

$$\begin{aligned} E_0 &= -kT \ln\left[\frac{h}{kT} \cdot \frac{\phi_2 a^2 (1 + 2\sqrt{\pi} f^{-1} x_s N^{1/2})}{4\sqrt{\pi\rho} x_s{}^2 N^{1/2}}\right] \\ &= -kT \ln\left[\frac{h}{kT} \cdot \frac{\phi_2 a^2 \left(1 + 4\sqrt{\pi\rho} x_s^2 N^{1/2}\right)}{4\sqrt{\pi\rho} x_s^2 N^{1/2}}\right] \end{aligned} \tag{Y9.38}$$

（式中 ϕ_2、x_s、N、f、ρ 的取值见下文 4（2）部分）。

4．亚稳态 Fe/Cu 颗粒膜脱附激活能的计算

（1）亚稳态 Fe/Cu 颗粒膜结构

由 Mossbaue 谱和 X 射线吸收光谱学对 FeCu 固溶体的研究表明：Fe/Cu 固溶体是替代式无序固溶体，而且是在原子级上的混合的固溶体。这时 Fe/Cu 颗粒膜可认为是由 Fe 和 Cu 构成的平均原子的粒子构成。为了解释这种现象，我们认为在 Fe/Cu 界面存在一种适当的应力能使 Fe 原子进入到 Cu 的阵列中。使 fcc-Cu 晶格中一部分 Cu 原子被 Fe 原子替代，这样 Fe/Cu 固溶体与 fcc-Cu 晶体相比，晶体中的原子排列方式完全相同，只是部分 Cu 原子被 Fe 原子替

代，因而固溶体中原子的配位关系与 fcc-Cu 一样，但由于溶入了 Fe 原子，晶格发生了膨胀，这也是实验的结果。

基于这样的事实，假设固溶体所有的原子位置都被同一种原子所占据，但这种原子既不是 Fe，也不是 Cu 原子，而是一种设想的平均原子 S。下面用固体与分子电子理论来讨论平均原子的特征参数，相关量由下面的公式给出：

$$\begin{aligned} n_c &= x' n_c^{Fe} + (1-x') n_c^{Cu} \\ n_l &= x' n_l^{Fe} + (1-x') n_l^{Cu} \\ R\ (1) &= x' R^{Fe}(1) + (1-x') R^{Cu}(1) \\ m^{3d} &= x' m_{Fe}^{3d} + (1-x') m_{Cu}^{3d} \end{aligned} \qquad (\text{Y9.39})$$

式中 n_c^{Fe}、n_l^{Fe}、$R^{Fe}(1)$、m_{Fe}^{3d} 及 n_c^{Cu}、n_l^{Cu}、$R^{Cu}(1)$、$m_{Cu}^{3d}(=0)$ 分别为 Fe 原子及 Cu 原子各自取某种杂化时的共价电子数、晶格电子数、单键半径和 3d 电子磁矩（以 μ_B 为单位），n_c、n_l、$R(1)$、m^{3d} 为相应的 Fe、Cu 原子的特征参数，x' 为固溶体中 Fe 原子的百分含量。图 Y9.9 为所设的晶胞模型，以顶角处的原子为参考原子，该原子与其最近邻原子形成的键称为 A 键，与次近邻原子的键称为 B 键，利用键距差计算方法，考虑 Fe_xCu_{1-x} 固溶体的晶格常数 a_0（由实验测定）及固溶体中 Fe、Cu 原子的实验数据，则可得到 Fe_xCu_{1-x} 固溶体的平均原子的特征参数，表 Y9.2 为对 $Fe_{50}Cu_{50}$ 的计算结果。

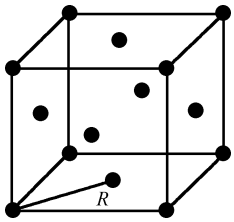


图 Y9.9 平均原子的晶胞

表 Y9.2 $Fe_{50}Cu_{50}$ 固溶体的价电子结构（晶格常数的实验值 $a_0 = 3.6382$）

原 子	n_c	n_l	$R(1)$ (Å)	m^{3d} (μ_B)
Fe	3.7743	2.2257	1.1059	2.0277
Cu	4.6208	1	1.1477	0
S（平均原子）	4.1917	1.6129	1.1268	1.0139

（2）亚稳态 Fe/Cu 颗粒膜脱附激活能 E_0 的计算

按照 FeCu 颗粒膜平均原子 S 模型，设 Fe 和 Cu 原子某参量值为 W_{Fe} 和 W_{Cu}，则 $Fe_{x'}Cu_{(1-x')}$ 颗粒膜平均原子参量的一般表达式为 $W = x'W_{Fe} + (1-x')W_{Cu}$（见参考文献[9]），按此观点就可以利用式（Y9.38）计算粒子脱附激活能随 Fe 含量的变化。

假设扩散长度均方值为 x_s 及小岛粒子数密度为 N 和考虑 f，则扩散激活能 E^* 可按 $E^* = x'E_{Fe}^* + (1-x')E_{Cu}^*$ 进行计算。其中，$E_{Fe}^* = 0.65\ \text{eV}$，而 $E_{Cu}^* = 0.53\ \text{eV}$。将不同成分的 E^* 代入 $x_s^2 = a^2 \exp(E^*/kT)$ 中，得到相应的扩散长度 x_s（数据见表 Y9.3）。其中 a 近似等于两吸附位间的距离。对陶瓷基底，可取 $a \approx 5\times10^{-10}\,\text{m}$。

小岛半径 r' 与粒子总数 N 的关系：$r' = (3NW/4\pi N_0\rho_m)^{1/3}$，式中的 ρ_m 为合金 $Fe_{x'}Cu_{(1-x')}$ 的质量密度，W 为 1mol 分子的质量，N_0 为阿佛伽德罗常数，ρ_m 和 W 可用 $\rho_m = x'\rho_{m\text{Fe}} + (1-x')\rho_{m\text{Cu}}$ 和 $W = x'W_{Fe} + (1-x')W_{Cu}$ 计算。所需数值有 $\rho_{m\text{Fe}} = 7.86\ \text{g/cm}^3$，$\rho_{m\text{Cu}} = 8.92\ \text{g/cm}^3$，$W_{Fe} = 55.85\ \text{g}$，$W_{Cu} = 63.45\ \text{g}$。由测出的 r'、ρ 值（见表 Y9.1）及 r' 与 N 的表达式，计算出 $N = \dfrac{\rho^3}{\pi}\cdot\left(\dfrac{3W}{4N_0\rho_m}\right)^2$ 以及由式（Y9.33）计算的 f 值见表 Y9.3。

表 Y9.3　脱附激活能随 Fe 含量的变化

x'	0.10	0.15	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50
f	1.000	1.000	1.0000	0.9997	0.9998	0.9997	0.9989
$x_s(10^{-7}\mathrm{m})$	1.207	1.282	1.448	1.539	1.635	1.737	1.962
$N(10^{23}\mathrm{m}^{-2})$	1.194	0.887	0.978	0.733	0.833	0.842	0.822
$E_0(\mathrm{eV})$	3.6162	3.6366	3.6375	3.6505	3.86507	3.6575	3.6600

下面计算脱附激活能 E_0，ϕ_2 可由下面的公式给出：

$$\phi_2=\left(\frac{p-p_0}{\tau_0}+\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)\frac{KV}{A} \tag{Y9.40}$$

式中的 A 为样品面积，V 为反应室体积，K 为设备常数（取为 1），p_0 为未加热时的压强，p 为加热后的压强，$\tau_0=V/s$，s 为抽气速率（单位时间抽出的体积），$\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ 为压强随时间的变化率。利用实验条件：$V=0.08\ \mathrm{m}^3$，$p_0=3\times10^{-3}\ \mathrm{Pa}$，$p=4\times10^{-3}\ \mathrm{Pa}$，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}t=0.111\times10^{-4}\ \mathrm{Pa\cdot s^{-1}}$，$s=8\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot s^{-1}}$，由式（Y9.40）得到的不同样品的 ϕ_2。将所计算出的 ϕ_2、x_s、N、ρ 及蒸镀温度 $T=523\ \mathrm{K}$ 等数据代入式(Y9.38)求得粒子从小岛上脱附的激活能 E_0，其数据见表 Y9.3。

5．结论

（1）采用本文建立的物理模型，可由实验数据，利用式（Y9.38）探讨粒子脱附激活能与工艺条件的关系。

（2）FeCu 合金颗粒膜的粒子脱附激活能与温度、基底性质以及合金组分密切相关；给定基底温度和压强等工艺条件时，FeCu 颗粒膜中粒子的脱附激活能要比 Fe 或 Cu 的扩散激活能大近 5 倍，粒子脱附激活能数值在 3.6162～3.6600 eV 之间。

（3）FeCu 颗粒膜脱附激活能随 Fe 含量的变化。由表 Y9.3 看出，脱附激活能随 Fe 含量的增加而增大。

阅读 10　X 射线机的操作规程

1．操作方法

1）开机

（1）开稳压电源，输出 220 V 预热 5 min。

（2）开冷却水。

（3）开低压电源，预热 3 min。

（4）开高压电源（当 X 光管首次使用或长时期停机后再使用，或工作不稳定时，应先在 10 kV、3 mA 条件下工作 10 min，再转入正常工作），将电压升到所需的数值（一般 1 kV·A 的 X 光管工作电压 35 kV 为宜）。

（5）将电流升到所需要的数值，本机用 14 mA。每升一档要停 5 s。

（6）调好计时器。

2）停机

（1）将电流降至 3 mA。

（2）将电压降至 10 kV。

（3）关高压电源。

（4）关低压电源。

（5）关稳压电源。

（6）停机 10 min 后关冷却水。

2．注意事项

（1）仪器运用时应经常观察冷却水的流量，以防止保护装置失灵烧坏 X 光管。冷却水温进出口处不得超过 50℃，变压器油温不得超过 60℃。

（2）不得随意加大 X 光管的工作电流和电压，以免过载而烧坏管子。经常观察稳压电源输出是否保持 220 V。

（3）不用的窗口关闭好，保护好相机，不让 X 射线逸出伤害身体。

（4）试验完后，整理好试验台。每组同学必须在专备的本子上进行使用情况登记，以便计算 X 光管的实际使用寿命。

阅读 11　Fe 含量和粒径对 Fe/Cu 颗粒膜结构和磁性的影响[1]

1．样品的制备

采用共蒸发法制备 FeCu 颗粒膜，以 α-Al_2O_3 陶瓷基片为基底，样品面积为 10×10 mm^2，采用 GZD450-A 型高真空镀膜机，蒸发材料用纯度为 99.98%的铁粉和纯度为 99.98%的铜粉，$Fe_xCu_{(1-x)}$膜中 Fe 的成分 x 分别为（10、15、25、30、35、40、50、80）%，制备时控制蒸镀电流为 90～100 A，背底真空度为 3×10^{-3}～4×10^{-3} Pa，膜厚约为（100～600）nm。所制备各种样品分两组，取一组置于真空室中，在 100～600 ℃退火炉中退火热处理保温两小时后，自然冷却，另一组样品做对照。

2．测量及其结果

1）薄膜的相组成和晶体结构的测量及结果

从图 Y11.1 X 射线衍射（XRD）图像分析表明：未退火的制备态 $Fe_xCu_{(1-x)}$颗粒膜的系列样品，都具有类似玻璃态的一个非晶驼峰，说明样品是处于非晶状态或者说是粒径小于仪器

[1]　郑勇林. 物理实验. 2005(1). Vol. 25: 17.

分辨率的微晶粒，所以没有明显的衍射峰，但随镀膜厚度的增加，衍射峰有所突出，如图 Y11.1(b)、(c)所示。

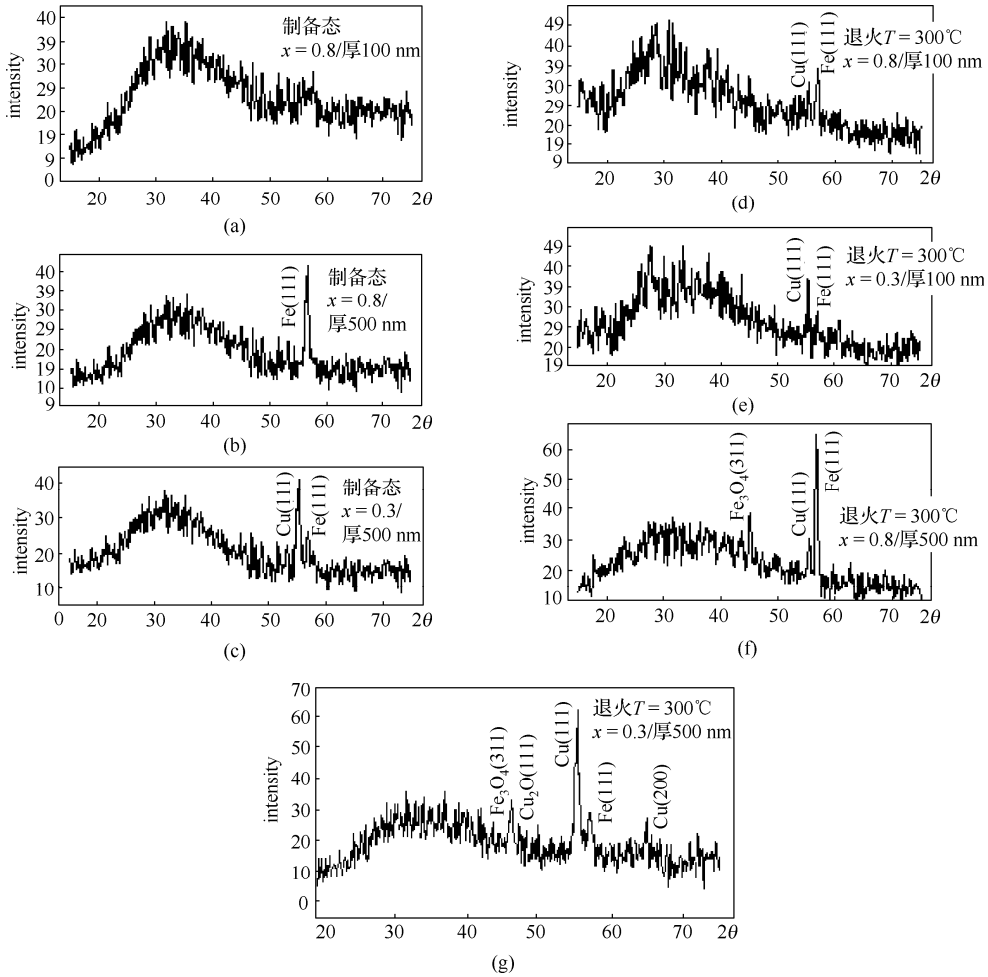


图 Y11.1　Fe_xCu_{1-x} 颗粒膜 X 射线衍射谱

图 Y11.1(d)、(e)是 $x = 0.8$ 和 0.3，厚度为 100 nm、(f、g)分别为 $x = 0.8$ 和 0.3，厚度为 500 nm 的 $Fe_xCu_{(1-x)}$样品在 300℃真空室中退火后测量的 XRD 图像。从图可见，样品在退火后 Fe(111)和 Cu(111)的衍射峰变得尖锐，表明退火处理增强了两相分离。在图 Y11.1(g)中还反应退火后样品不但结晶度提高，有 Cu(111)衍射峰，而且还有 Cu(200)次强峰，并且 Fe(111)峰也有所增强。

另外，退火过程中还有部分 Cu、Fe 被部分氧化，在图 Y11.1(g)中出现弱的 Cu_2O(111)和 Fe_3O_4(111)衍射峰。

从以上图像分析表明:

（1）样品退火后，往往出现多种固相反应，原来混合均匀的材料因加热而使某种相析出，晶化现象更明显。

（2）铁含量的增加并不改变衍射峰的位置，退火只是使衍射峰变得尖锐，退火处理使 Fe 从 Cu 中脱溶出来，并且退火温度不同，脱容出的 Fe 颗粒的粒径变化也不同。

（3）退火会使部分 Fe、Cu 被氧化。

（4）采用 D/MAX-C 型全自动衍射仪测量各颗粒膜样品的晶体结构常数 d，测量值与标准值一致（见表 Y11.1）。

表 Y11.1　样品中各成分 XRD 衍射数据

成　分	d(×0.1nm)		晶面指数
	实 验 值	标 准 值	
Fe	2.033	2.028	111
Cu	2.084	2.088	111
	1.804	1.808	200
Fe_3O_4	2.533	2.532	311
Cu_2O	2.467	2.463	111

2）粒径 D 的测量及结果

图 Y11.2 是部分退火样品用日立公司生产的 S-450 型扫描电子显微镜（SEM）扫描的放大倍数为 1500 倍的照片，根据照片对表面形态分析可见：样品是由形状、大小不一的微颗粒混合而成，这些颗粒相互嵌入，取向各向同性，呈弥散较均匀的分布，在一定近似下可认为颗粒是球形的。

图 Y11.3 是对[见图 1(d)/(e)]退火样品 $Fe_{80}Cu_{20}$、$Fe_{30}Cu_{70}$ 在靠得很近的 Cu(111)、Fe(111)两衍射峰进行小角范围测量时的 XRD 放大图谱。由图可以看出，Fe、Cu 的衍射峰相邻而不重叠，有明显的界线，这说明 Fe、Cu 为非固溶体。同时比较两图可以看出随着 Fe 含量的增加，Fe(111)的衍射峰加强，且峰的形状变窄，由此说明，样品中 Fe 的平均晶粒增大。利用谢乐（Scherrer）公式，对两样品的衍射峰进行半峰宽分析：

$$D=\frac{\chi\lambda}{\Delta_{2\theta}\cos\theta} \tag{Y11.1}$$

式中 χ 为形状参数，对球形取 $\chi=0.9$，λ 为 CuK_α 辐射波长，大小为 0.1541 nm，$\Delta_{2\theta}$ 为半峰宽，由此可以估算样品中 Fe、Cu 的平均晶粒大小。经分析计算得到各 Fe 含量下 Fe 颗粒的粒径(见表 Y11.2，衍射峰的衍射角 $2\theta=56.88°$)，由此可知：Fe/Cu 颗粒膜为纳米晶粒结构的非固溶磁性颗粒膜。

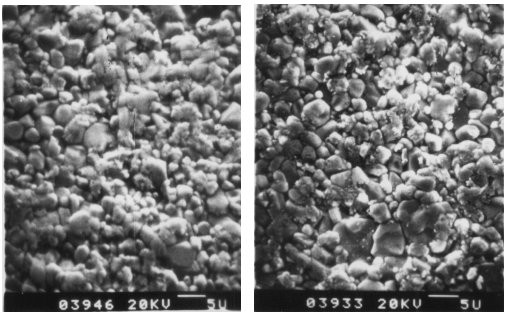


图 Y11.2　扫描电子显微镜（SEM）观测其表面形态

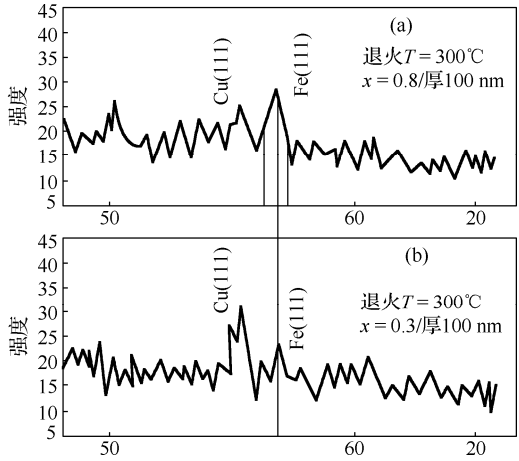


图 Y11.3　$Fe_{80}Cu_{20}$、$Fe_{30}Cu_{70}$ 退火样品在靠得很近的 Cu(111)、Fe(111)两衍射峰进行小角范围测量时的 XRD 放大图谱

表 Y11.2　利用 Scherrer 公式计算样品经（T=300℃）温度退火后 Fe 颗粒的粒径

Fe 含量（%）	10	15	25	30	35	50	80
$\Delta_{2\theta}\pi/180$(rad.)	0.0547	0.0480	0.0382	0.0329	0.0302	0.023	0.0157
粒径 $D(10^{-9}\text{m})$	2.885	3.284	4.120	4.767	5.231	6.893	10.084

2.3　膜的磁性的测量及结果

用振动样品磁强计（VSM）测量磁滞回线，并对各样品磁滞回线分析得到不同 Fe 含量时膜的饱和磁化强度 M_s、矫顽力 H_c、磁能积 Q（或磁滞损耗），其数据见表 Y11.3。

表 Y11.3　FeCu 颗粒膜的饱和磁化强度 M_s、矫顽力 H_c、磁能积 Q

组　分		10	15	25	30	35	50
未退火	$H_c/(4\pi)^{-1}\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	96.487	49.655	42.71	38.898	48.286	78.37
	$M_s/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	0.533	0.59	0.433	0.764	0.724	0.429
	$Q/(4\pi)^{-1}10^6\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	172.877	79.986	46.836	87.036	96.142	88.738
退火 300℃	$H_c/(4\pi)^{-1}\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	91.591	30.327	47.142	79.004	48.133	61.742
	$M_s/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	0.62	0.36	0.51	0.756	0.867	0.699
	$Q/(4\pi)^{-1}10^6\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	160.577	43.047	67.334	31.202	97.303	119.488

3．讨论

1）膜的磁性和粒径 D 的关系

如图 Y11.4 所示，是对厚为 500 nm 的 $Fe_{30}Cu_{70}$ 样品经不同温度退火进行 X 射线衍射后，对衍射峰进行半峰宽分析，利用谢乐（Scherrer）公式计算的粒径随退火温度的变化曲线，从图可见，粒径大小与相应退火温度有关。当温度较低（T < 300 ℃）时膜颗粒的粒径变化很小，粒径在 20 nm 左右；而当温度（T > 300℃）时，膜颗粒的粒径随温度升高而增大，可达到几十纳米。

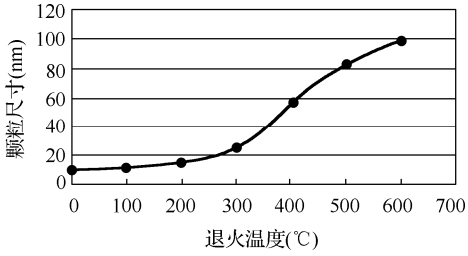


图 Y11.4　退火温度和 Fe 颗粒的平均粒径的变化

图 Y11.5 所示是所有样品的矫顽力与颗粒的尺度的关系图。研究发现颗粒尺度从 100 nm 减到 35 nm 范围矫顽力在连续的增加，当颗粒的尺度继续减少，则矫顽力急剧下降。

颗粒尺度在 35～100 nm 范围，矫顽力近似有 H_C～1/D 行为，矫顽力的 1/D 行为已在粗粒多晶 Fe 和 Ni-Fe 和 Co-Fe 合金中被测量，并在单晶中也找到了这种关系。但在 35 nm 以下，实验发现 H_c 朝着小颗粒尺度方向是急剧减小。这种减小的定性解释是，在块体材料中近邻颗粒之间交换耦合可能克服每个颗粒的磁晶各向异性。这种交换耦合的结果减少磁晶各向异性的效应，表现在相互关联的颗粒磁晶各向异性的平均值 $\langle k_r \rangle$ 上。颗粒的各向异性轴的无规方

向的各向异性效应按$1/\sqrt{N}$因子减少，这里 N 是关联的磁颗粒数。因此，除各向异性能的减少，同时还有矫顽力随颗粒尺度的减小而减少。

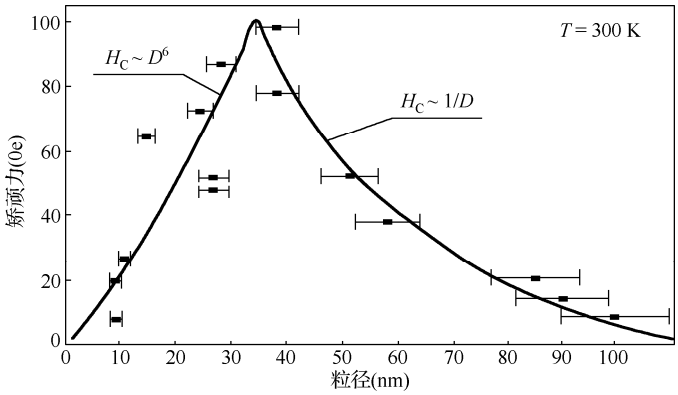


图 Y11.5　矫顽力 H_c 和铁磁颗粒的粒径 D 的关系

下面应用随机各向异性（RAM）理论，分析纳米尺度（35 nm 以下）的磁晶颗粒 Fe 的磁性与粒径 D 的关系。RAM 的关键参数是局域各向异性场

$$H_r = \frac{2k_r}{M_s} \tag{Y11.2}$$

和有效交换场

$$H_{ex} = \frac{2A}{M_S R_a^2} \tag{Y11.3}$$

式（Y11.2）中 k_r 是单一颗粒的磁晶各向异性常数，M_s 是饱和磁化强度。式（Y11.3）中 A 是交换常数，R_a 是与各向异性轴相关联的距离。铁磁质的关联长度 R_f 有比 R_a 大的趋势。R_f 的值与交换能和磁晶各向异性能（$E_{ex}+E_r$）的最小值有关，它们的关系是 $E_{ex}=c_1AV/R_f^2$、$E_r=-c_2k_rV/\sqrt{N}$，这里 C_1、C_2 是比例系数，V 为磁晶颗粒体积，$N=(R_f/R_a)^3$。由能量最小原理有

$$\frac{\partial(E_{ex}+E_r)}{\partial R_f}=0 \tag{Y11.4}$$

即

$$-\frac{2C_1AV}{R_f^3}+\frac{3C_2k_rVR_a^{(3/2)}}{2R_f^{(5/2)}}=0 \tag{Y11.5}$$

于是

$$R_f^{1/2}=\frac{4C_1A}{3C_2k_rR_a^{3/2}} \tag{Y11.6}$$

将 R_f 代入（$E_{ex}+E_r$）可得 $(E_{ex}+E_r)_{\min} \sim M_sVH_r^4/H_{ex}^3$，而最小能量应等于 M_sH_cV。因而矫顽力有如下形式:

$$H_c \sim \frac{k_r^4}{A^3 M_s} R_a^6 \sim \frac{k_r^4}{A^3 M_s} D^6 \tag{Y11.7}$$

式中，R_a（或 D）为纳米颗粒材料的尺度，关系中其余参数，对不同材料可从相互分离有序的以铁为基的纳米软磁合金组合的结果中获得。对于 35 nm 以下的颗粒，式（Y11.7）与实验数据拟合的关系 $H_c \sim R_a^6$ 很好的稳合（见图 Y11.5），说明矫顽力与粒径的关系遵从式（Y11.7）。由此，还可看出 D 的减小将使 H_c 下降，从而减少磁滞损耗 $Q = \oint HdB$。

2）降低 H_c 的有效方法

为了降低 H_c，可提高功率，快速蒸镀薄膜。制备薄膜时，沉积速率 R_v 与衬底温度 T 是薄膜沉积过程和形成薄膜组织的两个最重要因素。下面仅对自发形核情况，就上述两个因素对形核临界半径 r^* 和临界形核自由能 ΔG^* 的影响，说明它们对整个形核过程及薄膜组织的影响。固相从气相凝结时单位体积相变自由能的改变量可写为下面的形式

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{R_v}{R_e} \tag{Y11.8}$$

式中，R_e 是凝结核心在温度 T 时的平衡蒸发速率，而 R_v 为实际沉积速率，Ω 为原子体积，k 为玻尔兹曼常数。当沉积速率与蒸发速率相等时，气相与固相处于平衡状态，这时 $\Delta G_v = 0$；当 $R_e < R_v$ 时，即薄膜沉积时 $\Delta G_v < 0$。如果我们考虑薄膜形核是从过饱和气相中凝结出一个球形的固相核心过程，并设核心的半径为 r，则形成一个新相核心时体自由能将变化 $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$。而形核自由能改变量可以表述为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \tag{Y11.9}$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \tag{Y11.10}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \tag{Y11.11}$$

式中，r^* 为式（Y11.9）对 r 微分使得自由能 ΔG 为最大的最小固相核心半径，称为临界核心半径，γ 为表面能，ΔG^* 为式（Y11.10）代入式（Y11.9）后求出的形成临界核心时系统的自由能变化，称为临界形核功。由式（Y11.8）～式（Y11.11）可以得到

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial R_v}\right)_T = \left(\frac{\partial r^*}{\partial \Delta G_v}\right)\left(\frac{\partial \Delta G_v}{\partial R_v}\right) = \frac{r^*}{\Delta G_v} \cdot \frac{kT}{\Omega R_v} < 0 \tag{Y11.12}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial R_v}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial \Delta G_v}\right)\left(\frac{\partial \Delta G_v}{\partial R_v}\right) = \frac{2\Delta G^*}{\Delta G_v} \cdot \frac{kT}{\Omega R_v} < 0 \tag{Y11.13}$$

式（Y11.12）、式（Y11.13）表明：随着薄膜沉积速率 R_v 的提高，薄膜临界核心半径 r^* 与临界形核自由能 ΔG^* 均随着降低。因而，适当增大电流（提高功率），快速蒸镀薄膜，可得到粒径（D）小的细密薄膜组织。

4．结论

从 FeCu 的（XRD）衍射图谱可知：样品在退火后，Fe 颗粒从 Cu 基质中晶化出来，构成形状、大小不一的 Fe/Cu 微颗粒膜，这些颗粒相互嵌入，取向各向同性，呈弥散较均匀的分布；Fe、Cu 的衍射峰相邻而不重叠，有明显的界线，这说明 Fe、Cu 为非固溶体。

铁颗粒的粒径随 Fe 含量增加和退火温度的升高而增大，在退火温度为 600 ℃时膜颗粒的粒径可达到几十纳米。

磁性测量表明：铁磁颗粒在 35 nm 以下，其饱和磁化强度 M_s、矫顽力 H_c、粒径 D 之间有 $H_c \sim \frac{k_r^4}{A^3}\frac{D^6}{M_S}$ 的关系，进一步由自发形核理论可知，薄膜临界核心半径 r^* 与临界形核自由能 ΔG^* 均随着薄膜沉积速率 R_v 的提高而降低。因而，适当增大电流（提高功率），快速蒸镀薄膜，可得到粒径（D）小的细密薄膜组织，从而降低 H_c，减少磁滞损耗。

阅读 12　使用摄谱仪的注意事项

（1）光栅摄谱仪是精密贵重仪器，各部分调节都必须仔细，必须按操作规程进行，以免损坏。

（2）调节狭缝宽度时，绝不能使刀口片处于接触状态（转鼓上指示数必须大于零），更不能压紧，应当先搞清向什么方向调节使狭缝变小（示数减小），向什么方向调节使狭缝变大（示数变大）再动手调节。

（3）装卸光栅时千万不能让手接触光栅表面，也不允许用纸、布擦光栅表面，不能对着光栅表面哈气。

（4）装调分析电极时，上下样品极之间一定按要求留出间隙，不得相碰，否则不仅不产生弧光，反而容易烧毁电弧发生器。

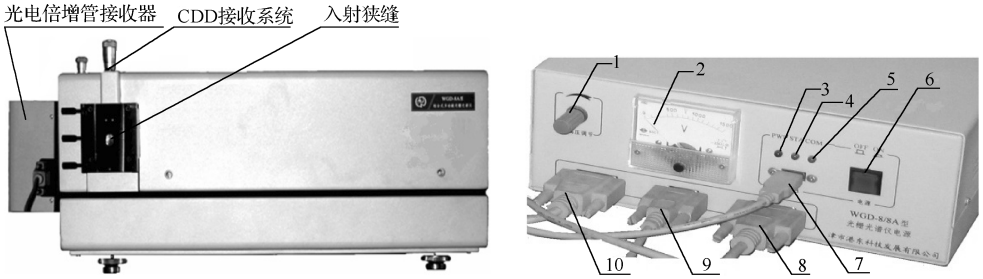
（5）弧光很强，并有紫外辐射，要注意对眼睛和皮肤的保护。

（6）底片处理方法见“实验 6 漫反射全息照相”。

阅读 13　WGD-8A 型组合式光栅光谱仪

1．WGD-8A 型组合式光栅光谱仪的结构

WGD-8A 型组合式光栅光谱仪如图 Y13.1 所示。



(a) WGD-8A主机　　(b) WGD-8A电控箱面板

1–负高压调节；2–负高压指示；3–USB 口电源指示；4–工作指示；5–通信指示；
6–电源开关；7–USB 信号线；8–CCD 电缆线；9–单色仪电缆线；10–光电倍增管电缆线

图 Y13.1　WGD-8A 型组合式光栅光谱仪

2．WGD-8A 型组合式光栅光谱仪软件的操作

（1）启动软件：打开计算机及电控箱电源，待计算机运行开机例行程序后，用鼠标器双击“WGD-8A”快捷方式，将启动“WGD-8A”软件控制处理系统。进入系统后，按下任意键，显示器显示出工作平台，若平台上出现“波长初始化正在进行……”，等初始化结束后进行后指令操作，若直接显示当前波长对话框时，点击“是”后进行各项指令操作。

（2）参数设置：单击工作平台上“参数设置”选项，弹出参数设置表格，按如下数据设置：

模式	E	最大值	1000
扫描间隔	0.1 nm	最小值	0
增益	2	起始波长	200 nm
负高压	5	终止波长	800 nm

设置完毕单击“确定”按钮。

（3）波长检索：单击“工作方式”选项，选择其下拉菜单的“波长检索”，输入希望设置的起始波长数据。

（4）选择“工作方式”中的“单程扫描”，仪器从低波长向高波长方向扫描至终止波长。若要中途停止扫描，可按 Esc 键。

（5）选择“读取数据”下拉菜单项，屏幕右下角出现光标“×”，按←、→键移动光标，读取光标所在点的波长值和能量值。若需快速移动光标，可按 Page Up、Page Down 键。按 Esc 键退出。

（6）波长校正：选择“读取数据”选项菜单中的“波长修正”（定标）项，输入波长的标准值与测量值的差（注意正负号，单位为 Å），光谱线将自动平移到校正后的位置。一次修正范围不得超过 500 Å。

（7）扩展：选择“读取数据”中的“扩展项”，在屏幕上出现一条线光标，按←、→键移动光标至被扩展谱线的左侧，按 Enter 键后，屏幕上又出现另一光标，将其移动到该谱线的右侧，再按 Enter 键确认，则该谱线被扩展。

（8）全程显示：显示 200～800 nm 区间所扫描的光谱线。

（9）清屏显示：取消屏幕上的谱线显示。

（10）检峰：选择“读取数据”中的“检峰”项，检索峰的位置及能量大小。用数字键输入最小峰值。

（11）退出软件：单击“文件”下拉菜单的“退出”选项，确认退出。

附　　表

附表 1　常用物理常数　　（2002 年国际推荐值）

物　理　量	符　　号	数　　值	单　　位
真空中光速	c	299 792 458（精确）	m / s
真空磁导率	u_0	$4\pi\times10^{-7}(12.566\ 370\ 614\times10^{-7})$	N/A^2
真空介电常数	ε_0	$8.854\ 187\ 817\cdots\times10^{-12}$	F / m
万有引力常数	G	$6.672\ 42(10)\times10^{-11}$	$m^3/(kg\cdot s)$
普朗克常数	h	$6.626\ 069\ 3(11)\times10^{-34}$	J·s
普朗克常数（以电子伏为单位）		$4.135\ 667\ 27(16)\times10^{-15}$	eV·s
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.054\ 571\ 686(18)\times10^{-34}$	J·s
$h/2\pi$（以电子伏为单位）		$6.582\ 118\ 89(26)\times10^{-16}$	eV·s
基本电荷	e	$1.602\ 176\ 53(14)\times10^{-19}$	C
精细结构常量：$e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c$	α	$7.297\ 352\ 568(24)\times10^{-3}$	
里德伯常量：$\alpha^2 m_e c/2h$	R_∞	$1.097\ 373\ 156\ 852\ 5(73)\times10^{7}$	m^{-1}
玻尔半径：$\alpha/4\pi R_\infty$	a_0	$0.529\ 177\ 210\ 8(18)\times10^{-10}$	m
电子质量	m_e	$9.109\ 382\ 6(16)\times10^{-31}$	kg
以 MeV 为单位		0.510 998 918(44)	MeV
电子荷质比	e/m_e	$1.758\ 820\ 12(15)\times10^{11}$	C/kg
电子康普顿波长：$h/m_e c$	λ_c	$2.426\ 310\ 238(16)\times10^{-12}$	m
质子质量	m_p	$1.672\ 621\ 71(29)\times10^{-27}$	kg
中子质量	m_n	$1.674\ 927\ 28(29)\times10^{-27}$	kg
氘核质量	m_d	$3.343\ 583\ 35(57)\times10^{-27}$	kg
电子磁矩	μ_e	$-9.284\ 764\ 12(80)\times10^{-24}$	J/T
质子磁矩	μ_p	$1.410\ 570\ 47(12)\times10^{-26}$	J/T
中子磁矩	μ_n	$-0.966\ 236\ 45(24)\times10^{26}$	J/T
玻尔磁子：$e\hbar/2m_e$	μ_B	$9.274\ 009\ 49(80)\times10^{-24}$	J/T
核磁子：$e\hbar/2m_p$	μ_N	$5.050\ 783\ 43(43)\times10^{-27}$	J/T
摩尔气体常量	R	8.314 472(15)	J/(mol·K)
玻尔兹曼常量	k	$1.380\ 650\ 5(24)\times10^{-23}$	J/K
摩尔体积（理想气体，$T=273.15$ K，$p=101.325$ kPa）	V_m	22.413 996(39)	L/mol

附表 2　国际单位制（SI）基本单位

基　本　量	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克（公斤）	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

附表 3　国际单位制中具有专门名称的导出单位

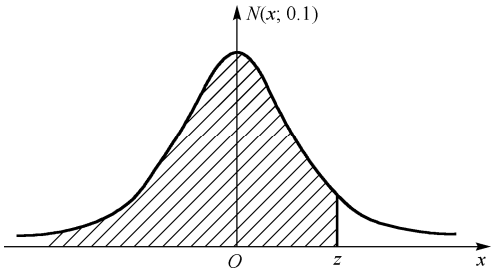
量的名称	导出单位和辅助单位		
	单位名称	符　　号	基本单位和导出单位表示
[平面]角	弧度	rad	1 rad = 1 m/m = 1
立体角	球面度	sr	1 sr = 1 m^2/m^2 = 1
频率	赫[兹]	Hz	1 Hz = 1 s^{-1}
力	牛[顿]	N	1 N = 1 kg·m/s^2
压力，压强，应力	帕[斯卡]	Pa	1 Pa = 1 N/m^2
能[量]，功，热量	焦[耳]	J	1 J = 1 N.m
功率，辐[射能]通量	瓦[特]	W	1 W = 1 J/s
电荷[量]	库[仑]	C	1 C = 1 A·s
电压，电动势，电位，（电势）	伏[特]	V	1 V = 1 W/A
电容	法[拉]	F	1 F = 1 C/A
电阻	欧[姆]	Ω	1 S = 1 A/V
电导	西[门子]	S	1 Wb = 1 V·s
磁通[量]	韦[伯]	Wb	1 T = 1 Wb/m^2
磁能[量]密度，磁感应强度	特[斯拉]	T	1 H = 1 Wb/m^2
电感	享[利]	H	1 H = 1 Wb/A
摄氏温度	摄氏度	℃	1 ℃ = 1 K
光通量	流[明]	lm	1 lm = 1 cd·sr
[光]照度	勒[克斯]	lx	1 lx = 1 lm/m^2
[放射性]活度	贝可[勒尔]	Bq	1 Bq = 1 s^{-1}
吸收剂量	戈[瑞]	Gy	1 Gy = 1 J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	1 Sv = 1 J/kg

附表 4　SI 词头

名　　称	符　　号	表示的因素	名　　称	符　　号	表示的因素
尧[它]	Y	10^{24}	分	d	10^{-1}
泽[它]	Z	10^{21}	厘	c	10^{-2}
艾[可萨]	E	10^{18}	毫	m	10^{-3}
拍[它]	P	10^{15}	微	μ	10^{-6}
太[拉]	T	10^{12}	纳[诺]	n	10^{-9}
吉[咖]	G	10^{9}	皮[可]	p	10^{-12}
兆	M	10^{6}	飞[母托]	f	10^{-15}
千	k	10^{3}	阿[托]	a	10^{-18}
百	h	10^{2}	仄[普托]	z	10^{-21}
十	Da	10^{1}	幺	Y	10^{-24}

附表 5　磁学单位及换算

磁　学　量	符　号	SI 单位		CGS 单位		SI 单位换算成 CGS 单位的因子	CGS 单位换算成 SI 单位的因子
		名　称	符　号	名　称	符　号		
磁极强度	m	韦伯	Wb	电磁单位		$10^{8}/4\pi$	$4\pi\times10^{-8}$
磁通量	Φ	韦伯	Wb	麦克斯韦	MX	10^{8}	10^{-8}
磁偶极矩	j_m	韦伯・米	Wb·m	电磁单位		$10^{10}/4\pi$	$4\pi\times10^{-10}$
磁矩	μ_m	安培平方米	$A\cdot m^{2}$	电磁单位		10^{3}	10^{-3}
磁场强度	$\boldsymbol{H}$	安培每米	$A\cdot m^{-1}$	奥斯特	Oe	$4\pi\times10^{-3}$	$10^{3}/4\pi$
磁感应强度	$\boldsymbol{B}$	特斯拉	T	高斯	Gs	10^{4}	10^{-4}
磁势	ϕ,ψ	安培	A	吉伯	Gb	$4\pi/10$	$10/4\pi$
磁极化强度	J_m	特斯拉	T	高斯	Gs	$10^{4}/4\pi$	$4\pi\times10^{-4}$
磁化强度	$\boldsymbol{M}$	安培每米	$A\cdot m^{-1}$	高斯	Gs	10^{-3}	10^{3}
磁化率（相对）	χ					$1/4\pi$	4π
磁导率（相对）	μ					1	1
真空磁导率	μ_0	亨利每米	$H\cdot m^{-1}$			$10^{7}/4\pi$	$4\pi\times10^{-7}$
退磁因子	N					4π	$1/4\pi$
磁阻	R_m	安培每韦伯	$A\cdot Wb^{-1}$	电磁单位		$4\pi\times10^{-9}$	$10^{9}/4\pi$
磁能量密度	F	焦耳每立方米	$J\cdot m^{-3}$	尔格每立方厘米	$erg\cdot cm^{-3}$	10	1/10
磁晶各向异性常数	K	焦耳每立方米	$J\cdot m^{-3}$	尔格每立方厘米	$erg\cdot cm^{-3}$	10	1/10
旋磁比	γ	米每安培秒	$M\cdot A^{-1}\cdot s^{-1}$	每奥秒	1/(Oe·s)	$10^{3}/4\pi$	$4\pi\times10^{-3}$
磁能积	$(BH)_m$	特斯拉每安米	$T\cdot A\cdot m^{-1}$	高斯奥斯特	Gs·Oe	$4\pi\times10$	$1/(4\pi\times10)$
自感	L	亨利	H	厘米	cm	10^{7}	10^{-7}



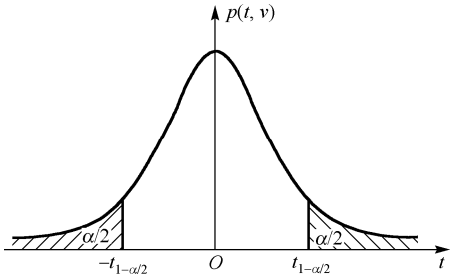
附表 6　标准正态分布的分布函数 $N(x;\ 0.1)$数值表

$$P(z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{z}\mathrm{e}^{-x^2/2}\mathrm{d}x(z\geqslant 0)$$

z \ z	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.500 00	0.503 99	0.507 98	0.511 97	0.515 95	0.519 94	0.523 92	0.527 90	0.531 88	0.535 86
0.1	0.539 83	0.543 80	0.547 76	0.551 72	0.555 67	0.559 62	0.563 56	0.567 49	0.571 42	0.575 35
0.2	0.579 26	0.583 17	0.587 06	0.590 95	0.594 83	0.598 71	0.602 57	0.606 42	0.610 26	0.614 09
0.3	0.617 91	0.621 72	0.625 52	0.629 30	0.633 07	0.636 83	0.640 58	0.644 31	0.64803	0.651 73
0.4	0.655 42	0.659 10	0.662 76	0.666 40	0.670 03	0.673 64	0.677 24	0.680 82	0.684 39	0.687 93
0.5	0.691 46	0.694 97	0.698 47	0.701 94	0.705 40	0.708 84	0.712 26	0.715 66	0.719 04	0.722 40
0.6	0.725 75	0.729 07	0.732 37	0.735 65	0.738 91	0.742 15	0.745 37	0.748 57	0.751 75	0.754 90
0.7	0.758 04	0.761 15	0.764 24	0.767 30	0.770 35	0.773 37	0.776 37	0.779 35	0.782 30	0.785 24
0.8	0.788 14	0.791 03	0.793 89	0.796 73	0.799 55	0.802 34	0.805 11	0.807 85	0.810 57	0.813 27
0.9	0.815 94	0.818 59	0.821 21	0.823 81	0.826 39	0.828 94	0.831 47	0.833 92	0.836 46	0.838 91
1.0	0.841 34	0.843 75	0.846 14	0.848 49	0.850 83	0.853 14	0.855 43	0.857 69	0.859 93	0.862 14
1.1	0.864 33	0.866 50	0.868 64	0.870 76	0.872 86	0.874 93	0.876 98	0.879 00	0.881 00	0.882 98
1.2	0.884 93	0.886 80	0.888 77	0.890 66	0.892 51	0.894 35	0.896 17	0.897 96	0.899 73	0.901 47
1.3	0.903 20	0.904 90	0.906 58	0.908 24	0.909 88	0.911 49	0.913 09	0.914 66	0.916 21	0.917 74
1.4	0.919 24	0.920 73	0.922 20	0.923 64	0.925 07	0.926 47	0.927 85	0.929 22	0.930 56	0.931 89
1.5	0.933 19	0.934 48	0.935 74	0.936 99	0.938 22	0.939 43	0.940 62	0.941 79	0.942 95	0.944 08
1.6	0.945 20	0.946 30	0.947 38	0.948 45	0.949 50	0.950 53	0.951 64	0.952 54	0.953 52	0.954 49
1.7	0.955 43	0.956 37	0.957 28	0.958 18	0.959 07	0.959 94	0.960 80	0.961 64	0.962 46	0.963 27
1.8	0.964 07	0.964 85	0.965 62	0.966 38	0.967 12	0.967 84	0.968 56	0.969 26	0.969 95	0.970 62
1.9	0.971 28	0.971 93	0.972 57	0.973 20	0.973 81	0.974 41	0.975 00	0.975 58	0.976 15	0.976 70
2.0	0.977 25	0.977 78	0.978 31	0.978 82	0.979 32	0.979 82	0.980 30	0.980 77	0.981 24	0.981 69
2.1	0.982 14	0.982 57	0.983 00	0.983 41	0.983 82	0.984 22	0.984 61	0.985 00	0.985 37	0.985 74
2.2	0.986 10	0.986 45	0.986 79	0.987 13	0.987 45	0.987 78	0.988 09	0.988 40	0.988 70	0.988 99
2.3	0.989 28	0.989 56	0.989 83	0.990 10	0.990 36	0.990 61	0.990 86	0.991 11	0.991 34	0.991 58
2.4	0.991 80	0.992 02	0.992 24	0.992 45	0.992 66	0.992 86	0.993 05	0.993 24	0.993 43	0.993 61
2.5	0.993 79	0.993 96	0.994 13	0.994 30	0.994 46	0.994 61	0.994 77	0.994 92	0.995 06	0.995 20
2.6	0.995 34	0.995 47	0.995 60	0.995 73	0.99586	0.995 98	0.996 09	0.996 21	0.996 32	0.996 43
2.7	0.996 53	0.996 64	0.996 74	0.996 83	0.996 93	0.997 02	0.997 11	0.997 20	0.997 28	0.997 36
2.8	0.997 44	0.997 52	0.997 60	0.997 67	0.997 74	0.997 81	0.997 88	0.997 95	0.998 01	0.998 07
2.9	0.998 13	0.998 19	0.998 25	0.998 31	0.998 36	0.998 41	0.998 46	0.998 51	0.998 56	0.998 61
3.0	0.998 65	0.998 69	0.998 74	0.998 78	0.998 82	0.998 86	0.998 89	0.998 93	0.998 96	0.999 00
3.1	0.999 03	0.999 06	0.999 10	0.999 13	0.999 16	0.999 18	0.999 21	0.999 24	0.999 26	0.999 29
3.2	0.999 31	0.999 34	0.999 36	0.999 38	0.999 40	0.999 42	0.999 44	0.999 46	0.999 48	0.999 50
3.3	0.999 52	0.999 53	0.999 55	0.999 57	0.999 58	0.999 60	0.999 61	0.999 62	0.999 64	0.999 65
3.4	0.999 66	0.999 68	0.999 69	0.999 70	0.999 71	0.999 72	0.999 73	0.999 74	0.999 75	0.999 76
3.5	0.999 77	0.999 78	0.999 78	0.999 79	0.999 80	0.999 81	0.999 81	0.999 82	0.999 83	0.999 83
3.6	0.999 84	0.999 85	0.999 85	0.999 86	0.999 86	0.999 87	0.999 87	0.999 88	0.999 88	0.999 89
3.7	0.999 89	0.999 90	0.999 90	0.999 90	0.999 91	0.999 91	0.999 92	0.999 92	0.999 92	0.999 92
3.8	0.999 93	0.999 93	0.999 93	0.999 94	0.999 94	0.999 94	0.999 94	0.999 95	0.999 95	0.999 95
3.9	0.999 95	0.999 95	0.999 96	0.999 96	0.999 96	0.999 96	0.999 96	0.999 96	0.999 97	0.999 97

续表

z \ z	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
4.0	0.999 97	0.999 97	0.999 97	0.999 97	0.999 97	0.999 97	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 98
4.1	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 98	0.999 99	0.999 99
4.2	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99
4.3	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99	0.999 99
4.4	0.999 99	0.999 99	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00
4.5	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.00000	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00
4.6	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00
4.7	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00
4.8	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00
4.9	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00	1.000 00



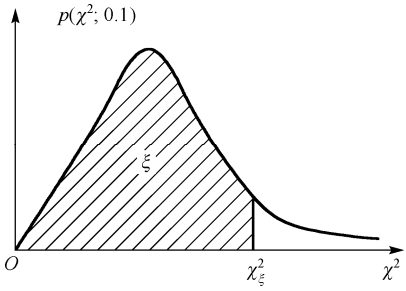
附表 7　t 分布的分位值表

$$P\left(|t|<t_{1-\alpha/2}\right)=\alpha$$

ν \ α	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.158	0.325	0.510	0.727	1.000 0	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	0.142	0.289	0.445	0.617	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	0.137	0.277	0.424	0.584	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.924
4	0.134	0.271	0.414	0.569	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	0.132	0.267	0.408	0.559	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.859
6	0.131	0.265	0.404	0.553	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	0.130	0.263	0.402	0.549	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405
8	0.130	0.262	0.399	0.546	0.706	0.889	1.108	3.397	1.860	2.306	2.986	3.355	5.041
9	0.129	0.261	0.398	0.543	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	0.129	0.260	0.397	0.542	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	0.129	0.260	0.396	0.540	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	0.128	0.259	0.395	0.539	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	0.128	0.259	0.394	0.538	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	0.128	0.258	0.393	0.537	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	0.128	0.258	0.393	0.536	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	0.128	0.258	0.392	0.535	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	0.128	0.257	0.392	0.534	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	0.127	0.257	0.392	0.534	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	0.127	0.257	0.391	0.533	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	0.127	0.257	0.391	0.533	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	0.127	0.257	0.391	0.532	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767
24	0.127	0.256	0.390	0.390	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725

续表

ν \ α	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
26	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	0.127	0.256	0.389	0.531	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	0.126	0.255	0.388	0.529	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	0.126	0.254	0.387	0.527	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	0.126	0.254	0.386	0.526	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
∞	0.126	0.253	0.385	0.524	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291



附表 8　χ^2 分布的分位值表

$$\xi = \int_0^{\chi_\xi^2(\nu)} p(\chi^2;\nu)\mathrm{d}\chi^2$$

ν \ ξ	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99	0.999
1	$0.0^3 16$	$0.0^3 63$	$0.0^2 39$	0.016	0.064	0.148	0.455	1.074	1.642	2.706	3.841	5.412	6.635	10.828
2	0.020 1	0.040 4	0.103	0.211	0.446	0.713	1.386	2.408	3.219	4.605	5.991	7.824	9.210	13.816
3	0.115	0.185	0.352	0.584	1.005	1.424	2.366	3.666 5	4.642	6.251	7.815	9.837	11.345	16.266
4	0.297	0.429	0.711	1.064	1.649	2.195	3.357	4.878	5.989	7.779	9.488	11.668	12.277	18.467
5	0.554	0.752	1.145	1.610	2.343	3.000	4.351	6.064	7.289	9.236	11.070	13.388	15.068	20.515
6	0.872	1.134	1.635	2.204	3.070	3.828	5.348	7.231	8.558	10.645	12.592	15.033	16.812	22.458
7	1.239	1.564	2.167	2.833	3.822	4.671	6.346	8.383	9.803	12.017	1.4.067	16.622	18.475	24.322
8	1.646	2.032	2.733	3.490	4.594	5.527	7.344	9.524	11.030	13.362	15.507	18.168	20.090	26.125
9	2.088	2.532	3.325	4.168.	5.380	6.393	8.343	10.656	12.242	14.684	16.919	19.679	21.666	27.877
10	2.558	3.059	3.940	4.865	6.179	7.267	9.342	11.781	13.442	15.987	18.307	21.161	23.209	29.588
11	3.053	3.609	4.575	5.578	6.989	8.148	10.341	12.899	14.631	17.275	19.675	22.618	24.725	31.264
12	3.571	4.178	5.226	6.304	7.803	9.034	11.340	14.011	15.812	18.549	21.026	24.054	26.217	32.909
13	4.107	4.765	5.892	7.042	8.634	9.926	12.340	15.119	16.985	19.812	22.362	25.472	27.699	34.528
14	4.660	5.368	6.571	7.790	9.467	10.821	13.339	16.222	18.151	21.064	23.685	26.873	29.141	36.123
15	5.229	5.985	7.261	8.547	10.307	11.723	14.339	17.322	19.311	22.307	24.996	28.259	30.578	37.697
16	5.812	6.614	7.962	9.312	11.152	12.624	15.338	18.418	20.465	23.542	26.296	29.633	32.000	39.252
17	6.408	7.255	8.632	10.085	12.002	13.531	16.338	19.511	21.615	24.769	27.587	30.995	33.409	40.790
18	7.015	7.906	9.390	10.865	12.857	14.440	17.338	20.660	22.760	25.989	28.869	32.346	34.805	42.312
19	7.633	8.567	10.117	11.651	13.716	15.852	18.338	21.689	23.900	27.204	30.144	33.687	36.191	43.820
20	8.260	9.237	10.851	12.443	14.578	16.266	19.337	22.775	25.038	28.412	31.410	35.020	37.566	45.315
21	8.897	9.915	11.591	13.240	15.445	17.182	20.337	23.858	26.171	29.615	32.671	36.343	38.932	46.797
22	9.542	10.600	12.338	14.041	16.314	18.101	21.337	24.939	27.301	30.813	33.924	37.659	40.289	48.268
23	10.196	11.293	13.091	14.848	17.187	19.021	22.337	26.018	28.429	32.007	35.917	38.968	41.638	49.728
24	10.856	11.992	13.848	15.659	18.062	19.943	23.337	27.096	29.553	33.196	36.415	40.270	42.980	51.179
25	11.524	12.697	14.611	16.473	18.940	20.867	24.337	28.172	30.675	34.382	37.652	41.566	44.231	52.618
26	12.198	13.409	15.379	17.292	19.820	21.792	25.336	29.246	31.795	35.563	38.885	42.856	45.642	54.052
27	12.879	14.125	16.151	18.114	20.703	22.719	26.336	30.319	32.912	36.741	40.113	44.140	46.963	55.476
28	13.565	14.874	16.928	18.939	21.588	23.647	27.336	31.391	34.027	37.916	41.337	45.419	48.278	56.893
29	14.256	15.574	17.708	19.?68	22.475	24.577	28.336	32.461	35.139	39.087	42.557	46.693	49.588	58.301
30	14.953	16.306	18.493	20.599	23.364	25.508	29.336	33.530	36.250	40.256	43.773	47.962	50.892	59.703

元素周期表

Metals
Nonmetals
Semimetals
Undefined
Solids
Liquids
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe
55 Cs
56 Ba
57 La
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn
87 Fr
88 Ra
89 Ac
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lr
104 Db
105 Jl
106 Rf
107 Bh
108 Hn
109 Mt

参 考 文 献

[1] 戴道宣，戴乐山．近代物理实验[M]．第 2 版．北京：高等教育出版社, 2006.

[2] 龚镇雄．普通物理实验中的数据处理[M]．西安：西北电讯工程学院出版社, 1985.

[3] 吴思诚，王祖铨．近代物理实验(基本实验、选做实验)[M]．北京：北京大学出版社, 1995.

[4] 中华人民共和国国家计量技术规范, JJG 1027—91. BIPM 实验不确定度的说明建议书 INC-1(1980)．测量误差及数据处理[S]．北京：中国计量出版社, 1991.

[5] 徐萃薇，孙绳武．计算方法引论[M]．第 3 版．北京：高等教育出版社, 2007.

[6] 杨福家．原子物理学[M]. 3 版．北京：高等教育出版社, 2006.

[7] 褚圣麟．原子物理学[M]．北京：高等教育出版社, 1996.

[8] 晏于模，王魁香．近代物理实验技术[M]．长春：吉林大学出版社, 1995.

[9] 姜寿亭，李卫．凝聚态磁性物理[M]．北京：科学出版社, 2003.

[10] 黄昆，韩汝琦．固体物理学[M]．北京：高等教育出版社, 1992.

[11] 王矜奉．固体物理学[M]．济南：山东大学出版社, 1996.

[12] 陆栋，蒋平，徐至中．固体物理学[M]．上海：上海科学技术出版社, 2003.

[13] 谢希德，方俊鑫．固体物理学(上、下)[M]．上海：上海科学技术出版社, 1969.

[14] 严密，彭晓松．磁学基础与磁性材料[M]．浙江大学出版社, 2006. 4.

[15] 闫阿儒，张驰，陈仁杰等．新型稀土永磁材料与永磁电机[M]．科学出版社, 2014. 10；严密，彭晓领．磁学基础与磁性材料．浙江大学出版社. 2009. 6.

[16] Hu Z, Yelon W B, Mishra S, et al. Journal of Applied Phsics 1994, 76(1): 443-450; Yelon W B, Xie H, long G J, et al. Journal of Applied Phsics 1993, 73(10): 6029-6031.

[17] 孙宝玉，姚洪福，王健等．高性能烧结 NdFeB 磁体的研发与产业化[J]．磁性材料及器件. 2007. 38(1): 51.

[18] Ojima T, Tomizawa S, Yoneyana T, et al. New type rare-earth magnetic with energy product of 30 MGOE[J]. Japanese Journal of Applied Physics. 1977, 16(4): 671-672.

[19] Nagel H. Magnetic propertics of sintered SmTM magnet[C]. Procecdings of the AIP Conference Proceedings Philadelphia. USA. 1975; Nagel H et al. Inluecce of Cu-content on the Hard MAGNETIC Properties of Sm(Co, Cu)2: 17 Compounds[J]. IEEE Transaction on Magnetics MAC-14. 1978. (5): 671.

[20] Maury, et al. Genesis of the cell microstructure is the Sm(Co, Fe, Cu, Zr)z permanemt-magnets with 2: 17 type[J]. Physica Status Solidi A. 1993. 140(1): 57-72.

[21] Yan A, Gutfleisch O, Handstein N A et al. Microstructure, microchemistry , and magnetic properties of melt-spun Sm(Co, Fe, Cu, Zr)z magnets[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10), 7975-7977.

[22] Liu Z, liu L, Chen R J, et al. Optimization of temperature coefilcient of remancncean magnetic poperties of sintered $Sm_{0.7}Dy_{0.1}Gd_{0.2}(Co_{bal}Fe_{0.2}Cu_{0.005}Zr_{0.025})_{7.2}$ magnets prepared by strip-casting technique[J]。IEEE Transactions on Magnetics, 2013, 49(12), 5599-5602.

[23] 刘状. SmCo 基稀土永磁材料结构．磁性和磁化行为的研究[D]．中国科学院. 2010.

[24] 沈安国．磁性材料及器件．2009，Vol 40(4)：63；易健宏，杜娟，彭元东等．稀有金属材料与工程．2003,

Vol 32(10): 836-839.

[25] Robert R. G. Yang, Thomas T. Y. Wong. ELECTROMAGNETIC FIELDS AND WAVES(英文)[M]. 高等教育出版社. 2006. 2.

[26] 郑勇林, 葛泽玲, 李泽涛. 近代物理实验[M]. 西南交通大学出版社. 2011. 5.

[27] Jin Au KONG(孔金瓯). MAXWELL EQUATIONS(麦克斯韦方程)英文影印版[M]. 高等教育出版社. 2004. 2.

[28] 黄玉兰. 电磁场与微波技术[M]. 人民邮电出版社. 2012. 12(第二版)

[29] 陈贤镕. 电子自旋共振实验技术[M]. 北京: 科学出版社, 1986.

[30] 华中一. 真空实验技术(物理实验丛书)[M]. 上海: 科学技术出版社, 1989.

[31] 张树林. 真空技术物理基础[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1988.

[32] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

[33] 陆栋, 蒋平, 徐至中. 固体物理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.

[34] 黄胜涛. 固体 X 射线学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985.

[35] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[36] 何崇智. X 射线衍射实验技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.

[37] 郑国经, 计子华, 余兴. 原子发射光谱分析技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[38] R. AMillkan. The Electron, 2d ed., (Chicago: University of Chicago, 1924). 密立根. 物理学评论[J]. 1909 年 12 月; 哲学杂志. 19 卷, 209 页。

[39] M. H. 沙摩斯. 物理史上的重要实验[M]. 史耀远, 等译. 北京: 科学出版社, 1985.

[40] 汤姆逊: 哲学杂志. 46 卷, 46 卷(1898), 528 页; 48 卷(1899), 547 页; 5 卷(1903), 346 页; 威尔逊. 哲学杂志. 5 卷(1903), 429 页; 布罗意. 镭. 1909. 7.

[41] 邬鸿彦, 朱明刚. 近代物理实验[J]. 北京: 科学出版社, 2004.

[42] 孙羽, 冯高平, 程存峰等. 2012 物理学报 61, 170601.

[43] 朱精敏, 陈星, 周小风. 塞曼效应实验系统评述[J]. 物理实验, 2004, 24(12): 3-6.

[44] 玻恩 M, 沃尔夫 E. 光学原理(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 1978. 421-445.

[45] 王文桂. 干涉光谱学[M]. 北京: 宇航出版社, 1988.

[46] 朱精敏, 等. 塞曼效应实验中 F-P 标准具的选择和使用[J]. 物理实验, 2001, 21(特刊) 62-64.

[47] 朱精敏, 等. 气压扫描 Fabry-Perot 分光光度计和塞曼效应实验[J]. 实验室研究与探索, 2001, 20(Supp.): 131-134.

[48] 赵保路. 电子自旋共振(ESR)技术在生物和医学中的应用[J]. 波谱学杂志, 2010, 27(1): 51-67.

[49] 郑勇林, 杨敏. 磁性纳米颗粒系统的铁磁共振和共振线宽分析[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(3): 386-392.

[50] 郑勇林. 磁性颗粒膜的铁磁共振[J]. 四川师范大学学报, 2006(29).

[51] 毋国光, 战元龄. 光学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1978.

[52] 于美文. 光全息学及其应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.

[53] [美]W E 科克. 激光与全息照相[M]. 李崇桂, 译. 北京: 科学出版社, 1975.

[54] 王永昭. 光学全息[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.

[55] 苏显渝, 李继陶. 信息光学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[56] 陈家壁, 苏显渝, 等. 光学信息技术原理及应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

[57] Francon M. 物理光学实验[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.

[58] 清华大学仪器考古组. 信息光学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985.

[59] [美]杨振寰. 上海: 光学信息处理[M]. 毋国光, 等译. 天津: 南开大学出版社, 1986.

[60] 陈家壁, 苏显渝等. 光学信息技术原理及应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

[61] J W. Goodman 傅里叶光学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1979.

[62] Francon M. 物理光学实验[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.

[63] 黄婉云. 傅里叶光学教程[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1984.

[64] 李卫, 朱明刚. 高性能稀土永磁材料及其关键制备技术[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 332-336.

[65] YAN A, Gutfeisch O, Handstein A, et al. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 7975-7977.

[66] 荣传兵, 张宏伟, 张健, 纳米晶永磁中面缺陷对畴壁钉扎机理的研究[J]. 物理学报, 2003, 52(3): 708-712.

[67] GABAY A M, TANG W, ZHANG Y, et al. Applied Physics Letters, 2001, 78(11): 1595-1599.

[68] 易健宏, 杜娟, 彭元东等. 高矫顽力 2∶17 型 SmCo 永磁合金的时效处理与磁性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程. 2003(10), Vol. 32: 836.

[69] 沈安国, 王敬东, 张明等. SC 工艺制备 Sm_2Co_{17} 型永磁材料的金相组织与磁性能[J]. 稀有金属材料与工程. 2013(4), Vol. 42: 865.

[70] 王谢菲, 廖涔希, 郑勇林等. 亚稳态 Fe/Cu 颗粒膜脱附激活能分析[J]. 物理实验. 2009, 29(1): 41.

[71] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[72] 黄断武. MDI Jade 使用手册[M]. 小木虫经典出品(C) emuch. net.

[73] Jenkins R, Snyder R L. Introduction to X-ray powder diffractometry[M]. New York: John-wiley& INC, 1996.

[74] 何崇智. X 射线衍射试验技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.

[75] 郑勇林. Fe 含量和粒径对 Fe/Cu 颗粒膜结构和磁性的影响[J]. 物理实验. 2005, 25(1).

[76] 江祖成, 彭天右, 胡斌. 原子发射光谱分析[J]. 分析试验室, 2001, 20(2).